ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 26 OCTOBRE 1936.

PRÉSIDENCE DE M. JEAN PERRIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie qu'à l'occasion de la fête de la Toussaint, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mardi 3 novembre au lieu du lundi 2.

M. **Émile Picard**, en déposant sur le Bureau de l'Académie un volume intitulé *Discours et Notices*, s'exprime comme il suit :

Le présent Volume fait suite aux trois livres que j'ai publiés en 1922, 1924 et 1931, sous les titres : *Discours et mélanges*, *Mélanges de Mathématiques et de Physique* et *Éloges et Discours académiques*. Il contient des discours, articles et notices se rapportant à des sujets assez variés. Outre des notices consacrées à quelques savants et à des sujets proprement scientifiques, on y trouvera des discours prononcés en diverses circonstances, à l'École centrale des Arts et Manufactures, à l'inauguration de quelques monuments, au Conseil international de Recherches à Bruxelles. D'autres études sont consacrées à la propriété scientifique, à la culture générale du jeune Français, à l'enseignement des jeunes filles. On trouvera encore dans ce volume une Préface écrite pour une nouvelle édition du *Discours de la Méthode* de Descartes, et une étude sur quelques savants à l'Académie française écrite à l'occasion du troisième Centenaire de cette Académie. Des allocutions prononcées aux Jubilés scientifiques d'Édouard Goursat et de Marcel Brillouin terminent l'ouvrage.

Dans toute étude de quelque étendue se rapportant à la Mécanique et à

la Physique, il est impossible aujourd'hui de ne pas dire quelques mots de la crise que traverse aujourd'hui la Physique. On trouvera donc çà et là dans les discours et notices ici rassemblés des remarques sur des questions préoccupant aujourd'hui ceux qui s'intéressent à la philosophie des sciences. Cette crise de la science pure est la crise de la connaissance scientifique et des théories physiques. On n'a plus aujourd'hui la prétention de saisir la réalité dans une théorie physique, où l'on voit surtout un moule, analytique ou géométrique, utile et fécond pour une représentation provisoire des phénomènes. Il y a une trentaine d'années, la théorie de la relativité est venue jeter quelque trouble dans la mécanique usuelle; une de ses conséquences les plus importantes a été que la masse varie avec la vitesse et qu'il y a une relation très simple entre la variation de la masse et celle de l'énergie, la variation de la masse restant d'ailleurs le plus souvent très petite, même quand il y a une variation d'énergie considérable, à cause de l'énorme grandeur de la vitesse de la lumière. Une autre théorie se rattachant à certaine discontinuité dans les phénomènes naturels, la théorie des quanta, est venue ensuite porter un trouble plus profond encore dans la physique classique. D'après elle, dans les phénomènes périodiques, le quotient de l'énergie par la fréquence varie par bonds, étant toujours multiple d'une constante universelle très petite qu'on appelle la *constante de Planck*. On en a tiré diverses conséquences de grande importance. La critique des instruments employés pour mesurer les phénomènes montre comment ces mesures peuvent les troubler, la précision étant nécessairement limitée et dépendant de la constante de Planck. Notre science ne présente donc pas une complète objectivité; elle dépend des mesures et de l'observateur qui doit compter parmi les instruments. La constante de Planck étant extrêmement petite, ces conclusions n'ont en fait pas d'importance pour les phénomènes usuels; elles n'en ont pas moins un grand intérêt philosophique, et elles ont soulevé de nombreuses questions relatives au déterminisme et au principe de causalité, sur lesquelles on discutera longtemps encore. Il y a là une crise incontestable de notre conception du monde prise dans son sens le plus étendu.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE APPLIQUÉE. — *Extension du principe de la loi-limite en analyse dimensionnelle.* Note de M. **Robert Esnault-Pelterie.**

J'ai autrefois indiqué ce principe [1] sous une forme qui doit être élargie.

Considérons un phénomène dans lequel interviennent n paramètres indépendants $p_1, p_2, \ldots, p_n$, mesurés dans un système de grandeurs fondamentales en nombre $j < n$; son équation représentative sera

$$f(p_1, p_2, \ldots, p_n) = 0. \tag{1}$$

Le théorème de Vaschy permet de la réduire à la forme

$$\varphi(\varpi_1, \varpi_2, \ldots) = 0, \tag{2}$$

les ϖ étant des fonctions monomes des p, indépendantes et sans dimensions, généralement en nombre $n - j$; il permet en outre de déterminer des séries de ces ϖ.

La diminution de j, du nombre des variables, est souvent précieuse au physicien, mais parfois encore insuffisante à satisfaire ses desiderata et surtout ceux de l'ingénieur qui souhaite toujours pouvoir tracer une courbe ou, au moins, un abaque.

Principe de la loi-limite. — Quand nos possibilités analytiques sont impuissantes à fournir la représentation exacte d'un phénomène, ce principe peut éventuellement suggérer, au voisinage d'une loi-limite connue, une forme pour φ et, quand cela est possible, il apporte généralement, en même temps, une nouvelle réduction du nombre des variables; il s'applique de la manière suivante :

L'équation (2) étant résolue par rapport à l'un des ϖ, particularisé sous le symbole Π, s'écrira

$$\Pi = F(\varpi_1, \varpi_2, \ldots, \varpi_{n-j-1}). \tag{3}$$

a. Supposons que le phénomène étudié soit tel que la fonction F tende vers une constante numérique k quand un ou plusieurs des p tendent, même séparément, vers zéro; pour caractériser ces p, je les noterai $\bar{p}$.

---

[1] *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1968.

La relation

$$\Pi = k \qquad (4)$$

peut être appelée loi-limite par rapport aux $\overline{p}$.

b. Écrivons

$$\Pi = k[1 + \overline{\pi}.\Phi(\varpi_1, \varpi_2, \ldots, \varpi_{n-j-1})], \qquad (5)$$

$\overline{\pi}$ étant une fonction des ϖ qui, dans un certain domaine, où l'on présume que la loi réelle suit d'assez près la loi-limite, doit tendre vers zéro avec chacun des $\overline{p}$ individuellement, Φ ne croissant jamais, dans ce domaine, au delà de toute limite et n'y devenant jamais nul, ou le devenant seulement dans le ou les cas où $\overline{\pi}$ le devient lui-même [1]; le problème se ramène ainsi à choisir les fonctions $\overline{\pi}$ et Φ de telle manière que la loi empirique (5) représente le mieux possible la loi réelle (3) dans le domaine considéré.

L'intérêt de cette écriture réside dans le fait que l'expérience montre parfois la possibilité de choisir pour $\overline{\pi}$ une fonction très simple d'un produit de puissances des ϖ, cependant que Φ se réduit pratiquement à une constante; Π se trouve alors exprimé en fonction d'une seule variable, ce qui peut être précieux.

Pour voir si un tel cas favorable se produit, on peut appliquer les règles pratiques suivantes :

Règle I. — La loi-limite étant connue, donc Π particularisé, $(n-j-1)$ autres produits de puissances des p seront choisis de telle manière que chacun d'eux soit seul à contenir un des p parmi lesquels devront se trouver tous les $\overline{p}$.

La règle qui suit permettra d'obtenir immédiatement une telle série de ϖ, puis d'essayer différentes fonctions $\overline{\pi}$ et de vérifier le degré d'approximation obtenu.

Règle II. — On écrit l'un au-dessous de l'autre j des paramètres physiques qu'on sait devoir intervenir dans la loi-limite, en faisant suivre leur symbole de leur équation dimensionnelle, puis de leur exposant inconnu; au-dessous on continue par les $(n-j-1)$ paramètres qui figureront dans F et Φ, enfin on écrit de même, avec l'exposant 1, le paramètre physique dont on désire obtenir l'expression en fonction des autres.

Une lecture des colonnes verticales des exposants des équations dimensionnelles fournit immédiatement un système d'équations qui, s'il admet

---

[1] Cette définition est moins restrictive que celle que j'avais donnée (*loc. cit.*).

une solution par rapport aux exposants des j premiers paramètres, donne ces exposants en fonction de ceux des $(n-j-1)$ paramètres suivants.

Une nouvelle lecture par colonnes verticales donne les $(n-j-1)$ variables de F.

On peut alors faire une première tentative en supposant que $\overline{\pi}$ est simplement un produit de puissances des ϖ; la valeur de k étant fournie par la loi-limite connue, une série de mesures donnera un nombre d'équations suffisant à déterminer les exposants des variables du monome $\overline{\pi}$ et une valeur moyenne de Φ. Quelques mesures supplémentaires indiqueront le degré d'approximation obtenu; s'il n'est pas satisfaisant, on pourra chercher d'autres formes pour $\overline{\pi}$.

Pour illustrer cette énonciation, je prendrai comme exemple l'écoulement d'un fluide incompressible à travers un orifice; nous supposerons que le physicien désire exprimer le débit-masse en fonction des autres paramètres.

S'il s'agit de l'écoulement d'un liquide peu visqueux, la loi-limite sera celle de l'écoulement d'un liquide parfait

$$D_m = \sigma\sqrt{2\Delta p \rho}, \tag{6}$$

σ étant la section de l'orifice, Δp la chute de pression à travers cet orifice et ρ la masse spécifique du liquide en mouvement.

L'écriture indiquée se présentera donc comme il suit :

Paramètres agissants.	Symboles.		Dimensions.	Exposants.
Section de l'orifice....................	σ	=	L^2	x
Chute de pression à travers cette orifice.	Δp	=	$L^{-1}MT^{-2}$	y
Masse spécifique du liquide...........	ρ	=	$L^{-3}M$	z
Viscosité du liquide....................	μ	=	$L^{-1}MT^{-1}$	s
Coefficient de forme de l'orifice (1).....	q	=	L^{-1}	t
Longueur de l'orifice..................	l	=	L	u
Rugosité de la surface de l'orifice.......	η	=	$L^0M^0T^0$	–
Grandeur caractéristique : débit-masse.	D_m	=	L^0MT^{-1}	–

La simple lecture des colonnes verticales d'exposants donne immédiatement le système linéaire

$$\text{(I)} \qquad \left\{ \begin{aligned} 2x - y - 3z - s - t + u &= 0, \\ y + z + s &= 1, \\ 2y + s &= 1, \end{aligned} \right.$$

(1) Le coefficient de forme q est ici le quotient du périmètre de l'orifice par sa section.

qui entraîne

$$\text{(II)} \qquad \begin{cases} x = 1 - \dfrac{s}{2} + \dfrac{t}{2} - \dfrac{u}{2}, \\ y = z = \dfrac{1}{2} - \dfrac{s}{2}. \end{cases}$$

Remplaçant x, y et z par ces valeurs dans la troisième colonne du premier tableau, une simple lecture de cette nouvelle colonne, confrontée avec la première, mène, sans qu'il soit besoin d'un plus ample exposé, à la forme

$$(7) \qquad D_m = \sigma\sqrt{\Delta p \rho}.F\left[\frac{\mu}{\sqrt{\sigma\Delta p \rho}}, q\sqrt{\sigma}, \frac{l}{\sqrt{\sigma}}, n\right];$$

dans le cas présent, la loi réelle tendra généralement vers la loi-limite (6) de l'écoulement sans viscosité quand μ tendra seul vers zéro, donc quand ϖ_1 tendra vers zéro.

Remarque I. — Quand la loi-limite (4) contient seulement un nombre de p inférieur ou égal à $(j+1)$, le procédé indiqué peut la faire directement ressortir; quand cela ne se produit pas, ou quand la loi-limite contient plus de $(j+1)$ des p, cette loi-limite n'apparaît qu'après multiplication de Π par des puissances de certains ϖ.

L'exemple ci-dessus rentre dans le premier cas, mais si l'on avait voulu, par exemple, appliquer la règle à la loi d'écoulement d'un liquide très visqueux (en intervertissant ρ et μ dans le tableau ci-dessus), on aurait obtenu

$$(8) \qquad \Pi = \frac{D_m}{\mu\sqrt{\sigma}} = k,$$

qui ne suggère en rien la loi de Poiseuille; pour obtenir celle-ci

$$(9) \qquad \frac{\mu\, l\, D_m}{\rho\sigma^2\Delta p} = \frac{1}{8\pi} = k,$$

il suffit de multiplier Π de (8) par ϖ_1^2 et ϖ_3.

Remarque II. — Dans le cas où la loi réelle tend vers la loi-limite seulement quand un nombre $m < (n - j - 1)$ des p tendent *simultanément* vers zéro, le principe peut encore s'appliquer éventuellement, $\bar{\pi}$ prenant, par exemple, la forme d'une somme de termes dont chacun est seul à contenir l'un des $\bar{p}$; Π est alors fonction, non plus d'une seule variable, mais de m. Si m demeure assez petit, cette représentation peut encore offrir un intérêt.

Remarque III. — Si la loi réelle tend vers la loi-limite quand l'un des ϖ tend vers une limite λ différente de zéro, tout ce qui vient d'être dit peut subsister, à condition de remplacer ce ϖ par $\varpi - \lambda$ (ou par $\lambda - \varpi$).

NOMINATIONS.

MM. R. Bourgeois et M. d'Ocagne sont désignés pour représenter l'Académie à la cérémonie de la remise à l'*Institut Napoléon*, par la République Tchécoslovaque, d'une urne de cristal contenant de la *terre d'Austerlitz*.

COMMISSIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. L. Bouvier, P. Dangeard, F. Mesnil, M. Molliard, M. Caullery, E. Schribaux, A. Guilliermond sont désignés pour former, avec le Bureau de l'Académie, la Commission du prix *Le Conte*.

ÉLECTIONS.

Par l'unanimité des suffrages, M. A. d'Arsonval est réélu membre de la *Commission permanente des Stations hydrominérales, climatiques et uvales*.

CORRESPONDANCE.

M. Charles Poisson adresse l'expression de ses sentiments de condoléances à l'occasion de la mort de *J.-B. Charcot*.

Le Président et le Conseil de la Royal Society of London offrent l'hospitalité aux délégués que désignera l'Académie à l'Assemblée générale du *Conseil international des Unions scientifiques*, qui se tiendra à Londres du 26 avril au 4 mai 1937.

M. **François Maignon** prie l'Académie de vouloir bien le compter au nombre des candidats à la place vacante dans la Section d'Économie rurale par le décès de M. *Pierre Viala*.

ALGÈBRE. — *Sur un théorème de Laguerre*. Note [1] de M. **Nikola Obrechkoff**.

E. Laguerre [2] a démontré, par le théorème de Descartes, la proposition suivante : *Soit* $P(x)$ *un polynome dont les zéros sont réels*, $P(0)\neq 0$, *et soit*

$$\frac{1}{P(x)}=c_0+c_1x+c_2x^2+\ldots;$$

le polynome $c_0+c_1x+\ldots+c_nx^n$ *a au plus un zéro réel*. Dans cette Note nous donnons des théorèmes pour des fonctions plus générales.

I. *Soient* $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_m$ *des nombres positifs rangés par ordre de grandeur croissante;* $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_m$ *des nombres réels arbitraires, tels que*

$$\nu_1+\nu_2+\ldots+\nu_m>0, \qquad \nu_s<1 \qquad (s=1, 2, \ldots, m),$$

et que les nombres $[\nu_1+\nu_2+\ldots+\nu_s]$, $1\leqq s\leqq m$, *soient en même temps pairs ou impairs. On introduit* $[\nu_1+\nu_2+\ldots+\nu_s]$ *pour les cas où* $\nu_1+\nu_2+\ldots+\nu_s$ *n'est pas entier. Posons*

$$(1)\qquad f(x)=\frac{1}{\left(1-\dfrac{x}{\alpha_1}\right)^{\nu_1}\left(1-\dfrac{x}{\alpha_2}\right)^{\nu_2}\cdots\left(1-\dfrac{x}{\alpha_m}\right)^{\nu_m}}=c_0+c_1x+c_2x^2+\ldots.$$

Le polynome

$$P_n(x)=c_0+c_1x+\ldots+c_nx^n$$

a au plus un zéro réel.

Par la formule de Cauchy, on obtient

$$P_{n-1}(x)=\frac{1}{2\pi i}\int_C \frac{f(z)}{z^n}\,\frac{z^n-x^n}{z-x}\,dz,$$

où C est un contour simple entourant l'origine et ne contenant pas les points α_s. En transformant le chemin d'intégration dans le lacet $\alpha_1\ldots+\infty$,

---

(1) Séance du 19 octobre 1936.

(2) *Œuvres*, **1**, Paris, 1898, p. 108-118.

on déduit facilement la formule

$$(2)\quad \begin{cases} \pi e^{i\eta} P_{n-1}(x) = \displaystyle\sum_{s=1}^{m} \sin[(\nu_1 + \ldots + \nu_s)\pi] \int_{\alpha_s}^{\alpha_{s+1}} g(z)\,|f(z)|\,dz, \\ \alpha_{m+1} = \infty, \qquad g(z) = \dfrac{z^n - x^n}{z^m(z-x)}, \qquad \eta = \text{const.} \end{cases}$$

Pour n impair, x réel, on a $g(z) > 0$, pour $z > 0$ et, parce que tous les nombres $\sin[(\nu_1 + \ldots + \nu_s)\pi]$ sont de même signe ou nuls, on conclut de (2) que $P_{n-1}(x) \neq 0$ et le théorème est démontré dans ce cas. Pour n pair, nous considérons le polynome

$$(3)\quad \begin{cases} \pi e^{i\eta} P'_{n-1}(x) = \displaystyle\sum_{s=1}^{m} \sin[(\nu_1 + \ldots + \nu_s)\pi] \int_{\alpha_s}^{\alpha_{s+1}} g_1(z)\,|f(z)|\,dz, \\ g_1(z) = \dfrac{d}{dx}\left[\dfrac{z^n - x^n}{z^n(z-x)}\right]. \end{cases}$$

Puisque $g_1(z) > 0$, on obtient de (3) que $P'_{n-1}(x) \neq 0$ pour x réel. Donc $P_{n-1}(x)$ a un zéro réel.

II. *Dans les mêmes conditions que pour le théorème I, on a le résultat suivant : la fonction* $R_n(z) = f(z) - P_{n-1}(z)$ *est différente de zéro dans tout le plan coupé par la coupure* $\alpha_1 \ldots + \infty$, $z \neq 0$.

Pour $R_n(x)$ on obtient, de la même manière, la formule

$$(4)\quad x^{-n}\pi e^{i\eta} R_n(x) = \sum_{s=1}^{m} \sin[(\nu_1 + \ldots + \nu_s)\pi] \int_{\alpha_s}^{\alpha_{s+1}} \varphi(z)\,|f(z)|\,dz,$$

où l'on a

$$\varphi(z) = \frac{1}{z^n(z-x)}.$$

Si x est réel, $x < \alpha_1$ on a $\varphi(z) > 0$ et, d'après (4), le théorème est évident. Si $x = \mu + i\nu$, $\nu \neq 0$, on a

$$\mathcal{I}[x^{-n}\pi e^{i\eta} R_n(x)] = \sum_{s=1}^{m} \sin[(\nu_1 + \ldots + \nu_s)\pi] \int_{\alpha_s}^{\alpha_{s+1}} \frac{\nu}{(z-\mu)^2 + \nu^2} \frac{|f(z)|\,dz}{z^n}.$$

Donc on a $R_n(x) \neq 0$.

Du théorème I, on déduit la proposition : soit $P(x)$ un polynome de degré m dont les zéros sont réels, simples et positifs. Soit ω un nombre

réel, $0 < \omega < 1/m$, et posons

$$\frac{1}{[P(x)]^{\omega}} = c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + \ldots.$$

Le polynome $c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + \ldots + c_n x^n$ a au plus un zéro réel. La démonstration algébrique de Laguerre ne s'applique pas, comme il l'a pensé. Nous démontrons aussi des théorèmes analogues pour le cas où certains des nombres α_s sont négatifs.

ALGÈBRE. — *Sur les matrices singulières.*
Note de M. **Ottokar Borůvka**, présentée par M. Élie Cartan.

Je me suis aperçu que le théorème I de ma Note récente ([1]) n'est pas nouveau. On le doit à Ed. Weyr ([2]). La démonstration que j'ai donnée de ce théorème semble cependant être originale.

GÉOMÉTRIE SUPÉRIEURE. — *Sur les surfaces de Bianchi.*
Note de M. **Serge Bucheguennce.**

1. J'ai constaté ([3]) que *les deux systèmes* (u, v coordonnées curvilignes quelconques)

$$(1) \qquad \left(\frac{1}{K}\right)_{11} du^2 + 2\left(\frac{1}{K}\right)_{12} du\,dv + \left(\frac{1}{K}\right)_{22} dv^2 = 0,$$

$$(2') \qquad (\log K)'_{11}\, du^2 + 2(\log K)'_{12}\, du\,dv + (\log K)'_{22}\, dv^2 = 0$$

sont conjugués sur les surfaces de Bianchi B_3 *et réciproquement.* C'est un fait, un peu inattendu, que *les systèmes* (1) *et* (2) *sont toujours distincts pour les surfaces de Bianchi :* on s'en assure aisément par le calcul des dérivées covariantes φ_{ik} prises pour la surface ou φ'_{ik} prises pour sa représentation sphérique, la courbure totale K étant égale à $-1/(A^2 + B^2)$, où A est fonction de α, B de β, α et β étant les paramètres asymptotiques; A et B sont supposées non constantes.

2. Les surfaces de Bianchi B_3 sont donc les solutions de l'équation aux

---

([1]) *Comptes rendus*, **203**, 1936, p. 600.
([2]) *Comptes rendus*, **100**, 1885, p. 966; *Monatshefte Math. Phys.*, **1**, 1890, p. 186.
([3]) *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 2122-2124.

dérivées partielles

(3) $$D\left(\frac{1}{K}\right)_{22} - 2D'\left(\frac{1}{K}\right)_{12} + D''\left(\frac{1}{K}\right)_{11} = 0,$$

qui peut se mettre sous la forme

$$\frac{\partial}{\partial v}\left[\frac{1}{H}\left(D\frac{\partial}{\partial v}\frac{1}{K} - D'\frac{\partial}{\partial u}\frac{1}{K}\right)\right] = \frac{\partial}{\partial u}\left[\frac{1}{H}\left(D'\frac{\partial}{\partial v}\frac{1}{K} - D''\frac{\partial}{\partial u}\frac{1}{K}\right)\right],$$

de sorte que nous pouvons définir une fonction ψ par les équations

$$\frac{\partial\psi}{\partial u} = \frac{1}{H}\left(D\frac{\partial}{\partial v}\frac{1}{K} - D'\frac{\partial}{\partial u}\frac{1}{K}\right), \qquad \frac{\partial\psi}{\partial v} = \frac{1}{H}\left(D'\frac{\partial}{\partial v}\frac{1}{K} - D''\frac{\partial}{\partial u}\frac{1}{K}\right),$$

et alors la relation

$$D\frac{\partial K}{\partial v}\frac{\partial\psi}{\partial v} - D'\left(\frac{\partial K}{\partial u}\frac{\partial\psi}{\partial v} + \frac{\partial K}{\partial v}\frac{\partial\psi}{\partial u}\right) + D''\frac{\partial K}{\partial u}\frac{\partial\psi}{\partial u} = 0$$

montre que les familles $K = \text{const.}$, $\psi = \text{const.}$ donnent *un troisième système conjugué connu* a priori *sur toute surface de Bianchi* B_3. On constate que, si l'on part de l'autre forme de l'équation aux dérivées partielles de ces surfaces,

$$D(\log K)'_{22} - 2D'(\log K)'_{12} + D''(\log K)'_{11} = 0,$$

nous retrouvons le même système conjugué K, ψ. [Rappelons, pour éviter toute confusion, que D, D', D'' ne sont pas les coefficients primitifs de Gauss, mais ceux que définit l'identité

$$S\, dc\, dx \equiv -(D\, du^2 + 2D'\, du\, dv + D''\, dv^2).]$$

Si l'une des familles (1) *se confond avec la famille* $K = \text{const.}$, *on a*

$$\left(\frac{1}{K}\right)_{11}\left[\frac{\partial}{\partial v}\frac{1}{K}\right]^2 - 2\left(\frac{1}{K}\right)_{12}\left[\frac{\partial}{\partial u}\frac{1}{K}\right]\left[\frac{\partial}{\partial v}\frac{1}{K}\right] + \left(\frac{1}{K}\right)_{22}\left[\frac{\partial}{\partial u}\frac{1}{K}\right]^2 = 0,$$

autrement dit, la famille $K = \text{const.}$ *est géodésique sur la surface de Bianchi*; de même, *si l'une des familles* (2) *se confond avec la famille* $K = \text{const.}$, *cette dernière est géodésique sur la sphère représentative.*

3. *Si la surface de Bianchi* B_3 *se déforme sur la famille* (1) *comme base principale, la surface reste* B_3; mais, *si la surface peut se déformer sur la famille* (2) *comme base principale, elle ne reste pas surface* B_3. Dans la Note déjà citée, j'ai démontré, en substance, le résultat auquel je donne une forme différente de celle donnée précédemment [n'ayant pas, dans cette Note précédente, remarqué que les systèmes (1), (2) étaient différents].

Un système invariant, $\varphi'_{11}du^2 + 2\varphi'_{12}du\,dv + \varphi'_{22}dv^2 = 0$, pour une surface déterminée par son image sphérique, *peut être base principale seulement dans deux cas :*

1° *L'image sphérique du système coïncide avec l'image sphérique du système conjugué géodésique d'une surface de Voss;*

2° *Les coefficients de l'image sphérique de ce système sont fonctions d'un seul paramètre* $\sigma = u + v$.

Mais ces conditions *nécessaires* ne sont pas *suffisantes*. Par exemple, pour les surfaces B_3, si l'on a $\varphi \equiv \log K$, il faut par surcroît vérifier les équations de Gauss-Codazzi et $DD'' = 1/K$.

GÉOMÉTRIE. — *Généralisation du théorème de Brunn et Minkowski concernant les corps convexes.* Note [1] de M. **Werner Fenchel**, présentée par M. Gaston Julia.

Soient K_0, K_1, C_1, C_2, ..., C_{n-p} des corps convexes dans l'espace à n dimensions. Considérons la série linéaire de corps convexes

$$K_\vartheta = (1-\vartheta)K_0 + \vartheta K_1 \qquad (0 \leqq \vartheta \leqq 1).$$

Le volume mixte

$$\Phi(\vartheta) = V(\underbrace{K_\vartheta, \ldots, K_\vartheta}_{p}, C_1, C_2, \ldots, C_{n-p})$$

est un polynome de degré p par rapport à ϑ. Le théorème dont je vais indiquer une démonstration est le suivant :

La racine $p^{\text{ième}}$ du polynome $\Phi(\vartheta)$ est une fonction concave ou linéaire par rapport à ϑ.

Lorsque les corps C_1, C_2, ..., C_{n-p} sont identiques à la sphère de rayon 1, il est nécessaire et suffisant pour que cette racine soit linéaire, que les corps K_0 et K_1 soient homothétiques.

Pour $p = n$, on a le théorème classique de Brunn et Minkowski. Pour $p = 2$, MM. T. Kubota et J. Favard [2] ont démontré ce théorème dans le cas des

(1) Séance du 19 octobre 1936.

(2) Cf. T. Kubota, *Science Reports Tôhoku University*, 14, 1925, p. 399-402, et J. Favard, *Journal de Mathématiques*, 9e série, 12, 1933, p. 219-282.

sphères C_ν. D'autres résultats particuliers ont été obtenus par divers auteurs ([1]).

La première partie du théorème est une conséquence simple de l'inégalité

$$(1)\qquad V_{123\ldots n}^2 \geqq V_{113\ldots n} V_{223\ldots n}$$

démontrée par l'auteur dans une Note antérieure ([2]). De là on tire

$$(2)\qquad V_{(\nu)}^2 \geqq V_{(\nu-1)} V_{(\nu+1)} \qquad (\nu = 1, 2, \ldots, p-1),$$

où l'on a posé pour abréger

$$(3)\qquad V(\underbrace{K_0, \ldots, K_0}_{p-\nu}, \underbrace{K_1, \ldots, K_1}_{\nu}, C_1, C_2, \ldots, C_{n-p}) = V_{(\nu)}.$$

On a donc

$$(4)\qquad \left(\frac{d^2}{d\vartheta^2}\sqrt[p]{\Phi(\vartheta)}\right)_{\vartheta=0} = (p-1)\,\Phi^{\frac{1}{p}-2}(V_{(0)}V_{(2)} - V_{(1)}^2) \leqq 0.$$

Pour en déduire l'inégalité exprimant la concavité de $\sqrt[p]{\Phi(\vartheta)}$,

$$\frac{d^2}{d\vartheta^2}\sqrt[p]{\Phi(\vartheta)} \leqq 0$$

pour $\vartheta = \alpha$ quelconque, il n'y a qu'à appliquer l'inégalité (4) aux corps K_α et K_1 au lieu de K_0 et K_1.

La démonstration de la deuxième partie du théorème exige une amélioration de l'inégalité (1). Soient C_0 un corps convexe quelconque, λ_1 et λ_2 deux nombres non négatifs. Si l'on applique (1) aux corps $C_1 + \lambda_1 C_0$ et $C_2 + \lambda_2 C_0$ au lieu de C_1 et C_2, on trouve qu'un polynome de second degré par rapport à λ_1 et λ_2 doit être non négatif quels que soient les nombres λ_1 et λ_2 non négatifs. De là on tire sans difficulté ([3])

$$\frac{V_{123\ldots n}V_{003\ldots n}}{V_{013\ldots n}V_{023\ldots n}} \geqq 1 - \sqrt{\left(1 - \frac{V_{003\ldots n}V_{113\ldots n}}{V_{013\ldots n}^2}\right)\left(1 - \frac{V_{003\ldots n}V_{223\ldots n}}{V_{023\ldots n}^2}\right)}.$$

Si l'on remplace la moyenne géométrique au second membre par la

---

([1]) Pour des indications détaillées voir T. BONNESEN et W. FENCHEL, *Ergebn. d. Mathematik*, 3, 1934, p. 93, 108-109.

([2]) *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 647.

([3]) Ce procédé a été appliqué dans un cas particulier par M. J. Favard, *Matematisk Tidsskrift*, B, 1930, p. 33-40.

moyenne arithmétique, le second membre n'augmente pas et l'on obtient

$$\frac{V_{113\ldots n}}{V^2_{013\ldots n}} - 2\frac{V_{123\ldots n}}{V_{013\ldots n}V_{023\ldots n}} + \frac{V_{223\ldots n}}{V^2_{023\ldots n}} \leqq 0. \tag{5}$$

Pour que le signe d'égalité ait lieu ici, il est nécessaire que les deux moyennes soient égales, c'est-à-dire que

$$\frac{V_{113\ldots n}}{V_{223\ldots n}} = \frac{V^2_{013\ldots n}}{V^2_{023\ldots n}}. \tag{6}$$

L'inégalité (5) apporte à (1) l'amélioration indiquée. Pour que le signe d'égalité ait lieu dans (1), il est donc nécessaire que (6) soit valable pour tout corps convexe C_0.

Retournons maintenant au théorème indiqué. La linéarité de la fonction $\sqrt[p]{\Phi(\xi)}$ entraine le signe d'égalité dans toutes les inégalités (2), et inversement. Nous avons donc dans ce cas

$$\frac{V_{(0)}}{V_{(1)}} = \frac{V_{(1)}}{V_{(2)}} = \ldots = \frac{V_{(p-1)}}{V_{(p)}}.$$

Si nous posons d'une manière analogue à (4)

$$V(\underbrace{K_0, \ldots, K_0}_{p-\nu-1}, \underbrace{K_1, \ldots, K_1}_{\nu}, C_0, C_1, \ldots, C_n) = V'_{(\nu)},$$

nous pouvons écrire les conditions nécessaires démontrées ci-dessus, afin que ces équations soient valables, de la manière suivante :

$$\frac{V'_{(0)}}{V'_{(1)}} = \frac{V'_{(1)}}{V'_{(2)}} = \ldots = \frac{V'_{(p-2)}}{V'_{(p-1)}}.$$

Nous avons donc les mêmes équations pour $p-1$ au lieu de p. Mais puisque le théorème est vrai pour $p=2$ dans le cas des sphères C_ν, il l'est aussi pour p quelconque.

A l'aide de ce théorème on peut démontrer, par un procédé appliqué par Minkowski dans le cas de l'espace à trois dimensions, un théorème sur la détermination des hypersurfaces convexes dont une fonction symétrique élémentaire des rayons de courbure principaux est donnée comme fonction de la direction normale. La démonstration de ce théorème et les détails de l'objet de la Note présente seront publiés dans un autre Recueil.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les zéros des dérivées des fractions rationnelles.* Note [1] de M. **Jean Dieudonné**.

1. J'ai démontré [2] le théorème suivant : *si les zéros d'un polynome* $Q(z)$ *sont situés dans le demi-plan* [3] $I(z) > 0$, *le polynome* $F \equiv PQ' - QP'$ *a au moins un zéro dans ce demi-plan, quel que soit le polynome* $P(z)$. On peut toujours supposer que les zéros $z_1, z_2, \ldots, z_m$ de $Q(z)$ sont *simples*, les autres cas s'en déduisant par continuité.

La propriété sur laquelle repose la démonstration de ce théorème est que

$$\frac{F'(z_k)}{F(z_k)} = \frac{Q''(z_k)}{Q'(z_k)} \qquad (k = 1, 2, \ldots, m).$$

Par suite, *tout polynome* $\Phi(z)$ *tel que*

$$(1) \qquad \frac{\Phi'(z_k)}{\Phi(z_k)} = C\frac{Q''(z_k)}{Q'(z_k)} \qquad (k = 1, 2, \ldots, m;\ C = \text{const.})$$

aura aussi un zéro au moins dans le demi-plan $I(z) > 0$.

2. Soient $P(z)$, $A(z)$ deux polynomes *arbitraires*, α un nombre complexe *arbitraire*. Nous allons voir que *le numérateur* $\Phi(z)$ *de la fraction rationnelle*

$$(2) \qquad (z-\alpha)^{n-1}\frac{d^n}{dz^n}\left(\frac{P}{Q}\right) + n(n-1)(z-\alpha)^{n-2}\frac{d^{n-1}}{dz^{n-1}}\left(\frac{P}{Q}\right) + \frac{A}{Q^{n-1}}$$

satisfait aux conditions (1), *quel que soit l'entier* n.

La formule de Faa de Bruno [4] donnant les dérivées d'une fonction de fonction montre en effet que

$$\frac{d^p}{dz^p}\left(\frac{1}{Q}\right) = (-1)^p\frac{p!\,Q'^p}{Q^{p+1}} + (-1)^{p-1}C_p^2(p-1)!\frac{Q'^{p-2}Q''}{Q^p} + \frac{B}{Q^{p-1}}$$

(B polynome), d'où

$$\frac{d^p}{dz^p}\left(\frac{P}{Q}\right) = (-1)^p p!\frac{PQ'^p}{Q^{p+1}} + (-1)^{p-1}p!\frac{Q'^{p-2}}{Q^p}\left(\frac{p-1}{2}PQ'' + P'Q'\right) + \frac{M}{Q^{p-1}}$$

---

(1) Séance du 19 octobre 1936.

(2) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1966-1967.

(3) $I(z)$ désigne la partie imaginaire de z.

(4) *Quarterly Journal of Math.*, **1**, 1868, p. 359.

(M polynome), et enfin

$$\Phi = (-1)^n n!\,(z-\alpha)^{n-2}\Big\{(z-\alpha)\Big[PQ'^n - QQ'^{n-2}\Big(\frac{n-1}{2}PQ'' + P'Q'\Big)\Big]$$
$$(n-1)PQQ'^{n-1}\Big\} + Q^2R$$

(R polynome). Il suffit de dériver et de substituer à z les zéros de Q pour obtenir

$$\frac{\Phi'(z_k)}{\Phi(z_k)} = \frac{n+1}{2}\,\frac{Q''(z_k)}{Q'(z_k)},$$

d'où la proposition.

3. Considérons maintenant une fraction rationnelle *de degré m*

$$f(x) = \frac{P_1(x)}{Q_1(x)},$$

dont tous les pôles sont à l'intérieur d'un cercle (C). Soient λ un point de la circonférence (C), et

$$z = \alpha + \frac{\mu}{x-\lambda} \tag{3}$$

une transformation homographique faisant correspondre à l'intérieur de (C) le demi-plan $I(z) > 0$. Si $P(z)/Q(z)$ est la fraction rationnelle transformée de $f(x)$ par (3), la formule de Faa de Bruno montre que la transformée de l'expression

$$(-1)^n \frac{(x-\lambda)^{n+1}}{\mu}\,\frac{d^n f}{dx^n}$$

est une fraction rationnelle du type (2). Par suite, *si les m pôles d'une fraction rationnelle de degré m sont à l'intérieur d'un cercle* (C), *une dérivée d'ordre quelconque de la fraction a au moins un zéro à l'intérieur de* (C).

4. Le théorème rappelé au début de cette Note fournissait, *pour la dérivée première*, la démonstration du théorème précédent. De plus, pour la dérivée première, le théorème ne peut être amélioré sans autres hypothèses sur la fraction rationnelle; il est vraisemblable, au contraire, que le nombre minimum des zéros d'une dérivée d'ordre k, intérieurs à (C), est supérieur à *un* et croît avec k lorsque k est assez grand [1].

Il n'est pas inutile de remarquer que, même en supposant *de plus* tous les *zéros* de la fraction rationnelle *intérieurs à* (C), le nombre minimum l des

---

[1] Cf. J. Dieudonné, *Bull. de la Soc. math. de France*, 60, 1932, p. 173-196.

zéros d'une dérivée d'ordre k intérieurs à (C) *est le même que dans le cas général*. En effet, si P_1/Q_1 est une fraction rationnelle pour laquelle ce minimum est atteint (avec P_1 quelconque), $(Q_1+\lambda P_1)/Q_1$ est une fraction ayant les mêmes dérivées à un facteur près, et pour λ assez petit, les zéros de $Q_1+\lambda P_1$ seront certainement à l'intérieur de (C).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur des propriétés de symétrie des courbes intégrales de systèmes différentiels du second ordre*. Note de M. **Pierre Boos**, présentée par M. Gaston Julia.

1. Étant donné un système différentiel

$$(1)\qquad \begin{cases} y'=f(x, y, z), \\ z'=g(x, y, z), \end{cases}$$

dans lequel f et g sont deux fonctions holomorphes en x, y, z au voisinage des valeurs x_0, O, O; nous supposons que $g(x, y, O)$ n'est pas identiquement nul et nous définissons une courbe intégrale par le point $A(x_0, d, O)$ où elle perce le plan xOy. Nous nous proposons de déterminer la forme nécessaire des fonctions f et g pour que les courbes intégrales (C) et (C′), définies respectivement par deux points A et A′ symétriques par rapport à Ox, se correspondent par symétrie quelle que soit la position de A (voisine du segment de Ox le long duquel les fonctions f et g sont holomorphes).

Pour faire cette recherche nous effectuons le changement de variable et de fonctions

$$d=\lambda^2,\qquad x=x_0+\lambda X,\qquad y=\lambda Y,\qquad z=\lambda^{n+1}Z;$$

dans lequel n désigne le degré de la plus forte puissance de y par laquelle est divisible la fonction $g(x, y, O)$.

2. En premier lieu nous cherchons les conditions pour que (C) *et* (C′) *soient symétriques par rapport à la parallèle à* Oz *menée par le milieu de* AA′. Nous avons été amené à faire l'hypothèse supplémentaire que Ox *n'est pas une intégrale du système* (1) et nous avons démontré qu'*il faut et il suffit que* f *et* g *soient indépendantes de* x, *que* f *soit une fonction paire et* g *une fonction impaire de* y. Les différentes courbes intégrales admettent alors un axe de symétrie si d est assez petit.

Si l'on suppose que Ox est une intégrale du système, les conditions suffisantes ne sont plus nécessaires. Il est facile de former des exemples de

systèmes possédant la propriété envisagée et dans lesquels les deux fonctions f et g ne sont pas indépendantes de x, en particulier le système

$$y' = z,$$
$$z' = -\frac{2y}{x^2} + \frac{2z}{x}.$$

3. Les résultats précédents nous fournissent une propriété intéressante des équations du second ordre

$$(2) \qquad y'' = \mathrm{F}(x, y, y')$$

dans lesquelles F est holomorphe et qui n'admettent pas Ox pour intégrale. *Pour que la famille des courbes intégrales passant par un point* A *de* Ox *admette, quel que soit* A, *la perpendiculaire en* A *à* Ox *pour axe de symétrie, il faut et il suffit que la fonction* F *soit indépendante de x et paire en y'*. Il en résulte que cette propriété de symétrie relative aux familles d'intégrales entraîne deux propriétés des intégrales : déplacement par translation parallèle à Ox et existence d'un axe de symétrie parallèle à Oy si la pente d de la tangente en A à l'intégrale est assez petite. Il est bon de noter que cette dernière propriété n'entraîne pas nécessairement les deux autres, ainsi qu'on peut le voir sur l'exemple simple $y'' = 2e^x - y'$ dont les intégrales admettent un axe de symétrie si $d < e^{x_0}$.

4. Pour que les deux courbes (C) et (C′) soient symétriques par rapport au milieu de AA′, il suffit manifestement que f et g soient indépendantes de x et paires par rapport à l'ensemble des deux lettres y et z. Cette condition suffisante est nécessaire seulement lorsque Ox *n'est pas une intégrale et si n n'est pas nul*. Si n est nul les conditions nécessaires sont moins restrictives et nous n'avons pu les déterminer simplement. Il est facile de former des exemples simples de systèmes possédant la propriété étudiée et dans lesquels les fonctions f et g ne sont pas indépendantes de x; ainsi les systèmes

$$y' = x^2 - zx, \qquad z' = \frac{1}{x^2} + \frac{z}{x};$$

$$y' = \frac{\cos x}{\sin x} + z\frac{1}{\sin x}, \qquad z' = \frac{1}{\sin x} + z\frac{\cos x}{\sin x}.$$

5. Enfin les mêmes développements en série nous montrent facilement qu'il faut et il suffit que f soit une fonction impaire et g une fonction paire de y pour que les deux courbes (C) et (C′) soient symétriques par rapport au plan xOz; ici il est inutile de supposer que Ox n'est pas une intégrale.

De même pour que les courbes (C) et (C′) soient symétriques par rapport à Ox, il faut et il suffit que f et g soient des fonctions impaires par rapport à l'ensemble des deux lettres y et z; dans ce cas Ox est toujours une intégrale du système.

BALISTIQUE EXTÉRIEURE. — *Le moment d'impulsion initiale et l'inclinaison des rayures. Les périodes d'instabilité virtuelle des projectiles.* Note de M. **Robert d'Adhémar**, présentée par M. Ernest Esclangon.

1. Je conserve les mêmes axes et les mêmes notations; Gz coïncide avec l'axe du projectile; Gy est dans le plan de résistance et Gx est perpendiculaire sur ce plan; M_x, M_y, M_z sont les composantes du moment résultant des forces extérieures, par rapport au centre de gravité; p, q, ρ les composantes de la rotation instantanée du projectile; A le moment d'inertie axial, B le moment d'inertie transversal. Je suppose la rayure à gauche.

Posons

$$A = nB, \qquad \omega = n\Omega, \qquad \xi = n\rho.$$

Le coefficient n peut être compris entre $1/5$ et $1/10$.

Soit ν un coefficient numérique défini par $n\nu \sim 1$. Je pose

$$J = \frac{g \cos \tau}{\nu}.$$

On a, au départ,

$$\delta_0 = 0, \qquad \delta'_0 > 0, \qquad M_x^0 = 0.$$

Je suppose δ'_0 grand par rapport à J_0, et petit par rapport à ω. Cette hypothèse est suggérée par l'examen des courbes expérimentales.

Je suppose η'_0 négligeable par rapport à J_0, ce qui signifie que la perturbation initiale n'est pas trop forte.

J'admets en outre que l'on a $|\rho'_0| < \nu\delta'_0$, ce qui signifie que la décroissance initiale de ρ, si elle existe, n'est pas exagérée.

La deuxième équation du moment cinétique pourra être mise sous cette forme

$$(1) \qquad \delta'_0(2x_0 - nx_0 - \omega) = \frac{M_y^0}{B},$$

ou bien

$$(2) \qquad 2x_0 - nx_0 - \omega = \pm(\omega + nx_0),$$

en posant $x \equiv \psi'$. On doit distinguer deux cas.

Premier cas. — La pointe sort du plan de tir, vers la gauche; nous avons alors les relations approchées

$$(3) \qquad x_0 = 0, \qquad \rho_0 = \Omega, \qquad M_y^0 = -A\Omega\delta'_0.$$

Second cas. — La pointe sort vers la droite, nous avons alors les relations approchées

$$(4) \qquad x_0(1-n) = \omega, \qquad \rho_0(1-n) = \Omega, \qquad M_y^0 = \frac{A}{1-n}\Omega\delta'_0.$$

Cela met en relief la nécessité de choisir une valeur assez grande de Ω. En effet, si Ω est trop petit, δ'_0 pourra être trop grand, et le premier maximum de δ pourra être trop grand, ce qui serait un mauvait début, en ce qui concerne la stabilité du projectile.

2. Considérons maintenant la période régulière. La composante ρ reste constante; admettons que l'on a $\rho = \Omega$. Toute la théorie élémentaire du mouvement gyroscopique repose sur un artifice qui n'a jamais été reconnu, et, par suite, on a attribué à M_y un rôle qui n'est pas le sien.

Écrivons la première équation du moment cinétique

$$(5) \qquad p' + q(\omega - \psi') = \omega P\delta.$$

Cet artifice consiste en la décomposition de cette équation (5) en deux équations

$$p = 0 \qquad \text{et} \qquad q = P\delta.$$

L'approximation est valable si l'on a

$$\omega - \psi' \sim \omega.$$

Nous pouvons, d'autre part, mettre l'équation (5) sous la forme suivante :

$$(6) \qquad x^2\delta - \omega x\delta + \omega P\delta - \omega J\sin\psi - \delta'' + J'\cos\psi = 0;$$

on voit alors que la valeur numérique de x est très grande si δ est très petit. Donc la théorie élémentaire cesse d'être valable dans des zones très petites entourant les minima de δ voisins de zéro. Et, dans ces zones, les valeurs numériques de p et de q peuvent être un peu fortes, relativement au point de vue de la stabilité. Ce sont des périodes d'instabilité virtuelle. Nous voyons que les zones d'instabilité, signalées en 1927 par M. E. Esclangon, correspondent aux minima de l'écart presque nuls.

3. Considérons ce qui concerne le second moment M_y, dans les for-

mules (3) et (4). Pendant les périodes d'instabilité virtuelle, on ne peut rien dire, *a priori*, à ce sujet. Dans les périodes régulières, l'expression très approchée de M_y est $B\,dP\,\delta/dt$. On voit combien était téméraire l'ancienne hypothèse d'après laquelle M_y contient δ en facteur.

THÉORIE DES QUANTA. — *Sur les chaleurs spécifiques des liquides et des gaz.* Note de M. **René Lucas**, présentée par M. Paul Langevin.

M. Léon Brillouin (1) a proposé de développer la théorie quantique des chaleurs spécifiques des liquides monoatomiques suivant une extension de la méthode utilisée avec succès pour les solides. Dans le cas des liquides les ondes transversales d'agitation thermique seraient remplacées par des tourbillons liquides apportant une contribution (purement cinétique) à l'énergie des ondes longitudinales qui avaient seules été prises en considération par Debye.

Dans la présente Note je me propose de rappeler que les idées classiques (Stokes) relatives aux fluides doués de viscosité justifient complètement l'existence d'ondes transversales, négligées jusqu'ici, et qu'il est possible, en en tenant compte, de développer une théorie quantique des chaleurs spécifiques des fluides tout à fait analogue à celle des solides.

Dans un fluide de viscosité η et de masse spécifique ρ, un mouvement de glissement périodique de fréquence ν se propage par onde transversale avec une vitesse de phase $V_t = 2\sqrt{\pi\eta\nu/\rho}$, d'où l'on déduit une vitesse de groupe $U_t = 4\sqrt{\pi\eta\nu/\rho}$. On peut considérer que l'agitation thermique d'un liquide monoatomique est, dans le cas le plus général, équivalente à une distribution d'ondes longitudinales (de vitesse V_l dépourvue de dispersion) et d'ondes transversales. Chacun de ces types de mouvements correspond à une distribution de vitesse sans rotationnel et sans divergence.

Si l'on appelle ν_l et ν_t les fréquences limites supérieures qui peuvent exister pour ces deux types d'ondes, et suivant le mode d'évaluation utilisé pour les solides, l'énergie qui correspond à ces oscillations serait par unité de volume

$$W = \frac{4\pi}{V_l^3}\int_0^{\nu_l} \nu^2 F(\nu)\,d\nu + p\,8\pi\int_0^{\nu_t} \frac{\nu^2}{U_t V_t^2} F(\nu)\,d\nu,$$

où $F(\nu)$ désigne la fonction $h\nu/e^{h\nu/KT} - 1$.

(1) *Journal de Physique*, 7e série, 8, 1936, p. 153.

On doit tenir compte que les ondes transversales d'origine visqueuse ne correspondent à aucune énergie potentielle développée entre atomes lors de mouvements de glissements (p doit être pris égal à 1/2 puisqu'il n'y a que de l'énergie cinétique).

En admettant les mêmes valeurs de fréquences limites que dans la théorie des solides

$$\nu_l = V_l \left(\frac{3N}{4\pi u}\right)^{\frac{1}{3}}, \qquad \nu_t = V_t \left(\frac{3N}{4\pi u}\right)^{\frac{1}{3}},$$

N nombre d'Avogadro, u volume de l'atome gramme. Ici

$$\nu_t = \frac{4\pi\eta}{\rho}\left(\frac{3N}{4\pi a}\right)^{\frac{2}{3}},$$

d'où l'expression de

$$W = \frac{4\pi}{V_l^3}\int_0^{\nu_l} \nu^2 F(\nu)\, d\nu + 4\pi\int_0^{\nu_t} \frac{\sqrt{\nu}}{16\left(\frac{\pi\eta}{\rho}\right)^{\frac{3}{2}}} F(\nu)\, d\nu.$$

Cette expression indique une valeur de chaleur spécifique atomique à volume constant c (pour cet état *liquide parfait*) qui serait $c = 2R$, soit 4^{cal} par atome gramme aux températures élevées.

Lorsque le fluide est en phase condensée, les interactions entre atomes font intervenir une énergie potentielle d'oscillation lors de la propagation d'ondes longitudinales, énergie dont il est tenu compte dans le premier des deux termes exprimant la valeur de W. Si maintenant la distance entre atomes devient assez grande cette contribution d'énergie potentielle d'oscillation disparaît (cas des gaz parfaits). Comme dans le cas des ondes transversales du liquide parfait il ne faut plus garder, pour chaque résonateur, que la moitié de l'énergie quantique attribué à celui-ci.

L'expression de W devient alors, pour le gaz parfait,

$$W' = \frac{2\pi}{V_l^3}\int_0^{\nu_l} \nu^2 F(\nu)\, d\nu + 4\pi\int_0^{\nu_t} \frac{\sqrt{\nu}}{16\left(\frac{\pi\eta}{\rho}\right)^{\frac{3}{2}}} F(\nu)\, d\nu,$$

à laquelle cosrespond une chaleur spécifique à volume constant $c = 3/2\,R$, soit trois calories par atome/gramme à température assez élevée, et ceci en accord avec la théorie cinétique des gaz.

PHYSIQUE. — *Solubilité de l'azote dans l'eau aux ultra-pressions jusqu'à 4500 kg/cm².* Note de MM. **James Basset** et **Maurice Dodé**, présentée par M. Charles Fabry.

Nos connaissances sur la solubilité des gaz dans les liquides sont demeurées très incomplètes et l'existence d'un minimum dans la courbe de solubilité en fonction de la température, dont on a souvent discuté l'existence, n'a notamment été établie de façon certaine que tout récemment par les travaux de Wiebe et de ses collaborateurs ([1]). L'influence des très hautes pressions est encore plus mal connue, les prévisions théoriques ne renseignent que très mal sur les phénomènes et deviennent tout à fait illusoires lorsqu'on approche des pressions de la tonne/cm² ([2]). Aussi nous a-t-il paru intéressant d'effectuer des mesures de solubilité à des pressions très élevées.

Cette première étude porte sur la solubilité de l'azote dans l'eau, à la température ambiante, et jusqu'à une pression de 4500 kg/cm². Nous avons utilisé le matériel réalisé par l'un de nous et déjà décrit ([3]). Le mode opératoire réalisé consiste à introduire peu à peu le liquide, par barbotage, jusqu'à ce que la pression atteigne la valeur cherchée, puis à laisser le gaz en contact avec le liquide pendant un temps suffisant pour que deux mesures, effectuées à quelques heures, ou même à quelques jours de distance fournissent le même résultat. La mesure s'effectue en détendant lentement le liquide dans un vase taré, en relation avec une éprouvette où l'on recueille le gaz. Pendant cette détente, la pression est maintenue constante à la surface du liquide, dans la chambre à ultra-pression, par introduction progressive d'une quantité convenable de gaz; les canalisations sont disposées de façon à ce que le gaz ne puisse pas être entraîné par le liquide. On obtient ainsi directement la masse du liquide et le volume du gaz. Les prises étaient d'environ 20^{g} de liquide, ce qui fournissait environ 100^{cm^3} de gaz, quantités qui assurent une bonne précision dans les mesures.

Comme le montre le tableau ci-après, la vitesse de dissolution, d'abord grande, diminue très rapidement au fur et à mesure que le gaz se dissout,

---

([1]) R. Wiebe et V.-L. Gaddy, *Ann. Chem. Soc.*, **56**, 1934, p. 77.

([2]) R. Wiebe, V.-L. Gaddy et C. Heins, *J. Ann. Chem, Soc.*, **55**, 1933, p. 947.

([3]) James Basset, *Comptes rendus*, **185**, 1927, p. 343; **191**, 1930, p. 928; **195**, 1932, p. 1242.

et la saturation demande plusieurs jours de contact. Les chiffres ci-dessous ne sont évidemment valables que pour notre appareillage offrant une surface de contact de 7^{cm^2} pour un volume de 70^{cm^3} d'eau.

Temps de contact	30 m.	1 h 30.	5 h.	10 h.	25 h.	50 h.	80 h.
Centimètres cubes d'azote dissous par centimètre cube d'eau sous 3000 kg/cm²	1,1	2,1	3,5	4,7	6,1	6,9	7,0
Centimètres cubes d'azote dissous par centimètre cube d'eau sous 1000 kg/cm²	0,6	1,6	3,0	3,8	5,0	5,9	6,1

Les résultats moyens obtenus pour des durées de contact de l'ordre de 80 heures sont donnés dans le tableau ci-dessous, ils sont exprimés en centimètres cubes de gaz (0° — 760) par gramme d'eau liquide. La non-connaissance des lois de compressibilité des deux phases en présence ne permet guère de les exprimer autrement.

Pression (kg/cm²)	500.	1000.	2000.	3000.	4000.	4500.
Centimètres cubes d'azote dissous par centimètre cube d'eau	4,3	6,1	6,9	7,0	6,4	6,0

A partir d'une certaine pression, voisine de 3000 kg/cm², *la solubilité de l'azote dans l'eau décroîtrait donc lorsque la pression continue à s'élever.*

En conséquence il serait intéressant d'effectuer des expériences sous des pressions encore plus élevées afin de confirmer l'existence de ce maximum, qui, actuellement, doit simplement être considéré comme probable.

Les études, poursuivies par l'un de nous, montrent que le système N^2/eau ne tend pas vers la miscibilité, car la densité de l'eau reste toujours supérieure à la densité de l'azote, même pour des pressions supérieures à 15000 kg/cm².

L'azote employé était de l'azote à 99,7 pour 100 de pureté, mais cet azote était comprimé préalablement à 1000^{kg} dans un compresseur à quatre étages provoquant au passage des soupapes des entraînements de traces d'huile atomisée que notre appareillage ne nous permettait pas d'éliminer.

Les résultats que nous avons observés diffèrent notablement de ceux publiés par Wiebe; nous supposons que les traces d'huile entraînées pendant la compression du gaz peuvent créer à la surface de l'eau un film d'huile qui peut empêcher ou rendre plus difficile la dissolution du gaz.

Durant certaines expériences le contact du gaz et du liquide a été maintenu pendant très longtemps (260 heures sous 2000^{kg}, 818 heures sous 2500^{kg}, 219 heures sous 4500^{kg}).

Les expériences étaient faites à la température ambiante voisine de 18° pendant les temps de contact.

Nous nous proposons de reprendre cette étude avec un appareillage assurant l'élimination complète des traces d'huile entraînées par le gaz et permettant d'expérimenter sous des pressions plus élevées.

ÉLECTRONIQUE. — *Conservation de l'énergie et expérience de Shankland.* Note [1] de M. **Félix Cernuschi**, présentée par M. Jean Perrin.

Dirac [2] a interprété le résultat de l'expérience de Shankland [3] sur la base de la théorie de Bohr-Kramers-Slater, c'est-à-dire en supposant que la simultanéité entre le quantum de la radiation diffusée et l'électron correspondant dans la radiation électronique secondaire n'existe pas quand nous utilisons une source de rayons γ de haute fréquence, et en conséquence que le principe de la conservation de l'énergie serait inapplicable dans les processus atomiques de grande énergie. L'expérience de Bothe [4] et Geiger a montré que la simultanéité existe pour les rayons X. Dernièrement Bothe a fait de nouvelles expériences avec les rayons γ et a présenté les résultats au dernier Congrès de Physique à Copenhague en démontrant que la simultanéité existe aussi pour les radiations très dures. Par conséquent nous devons abandonner définitivement la théorie Bohr-Kramers-Slater-Dirac.

Peierls [5] a fait noter qu'une explication satisfaisante des résultats de Shankland pouvait être donnée en supposant que la simultanéité existe, mais que le principe de la conservation de l'énergie ne reste pas valable pour les processus élémentaires.

Nous voulons faire remarquer que les résultats, supposés exacts, obtenus par Shankland, n'impliquent pas nécessairement l'abandon des lois de conservation.

Nous admettrons que la simultanéité et la conservation de l'énergie et du moment s'appliquent aux processus élémentaires, mais que, pour des

---

(1) Séance du 12 octobre 1936.
(2) *Nature*, **137**, 1936, p. 298.
(3) *Phys. Rev.*, **49**, 1936, p. 8.
(4) *Zeits. f. Phys.*, **22**, 1925, p. 639.
(5) *Nature*, **137**, 1936, p. 904.

énergies plus hautes qu'un million de volts, les électrons peuvent être excités au moment de la collision. Notre connaissance sur les particules élémentaires est pour le moment très insuffisante, et probablement quelques curieux résultats expérimentaux, qui paraissent ne pas confirmer le principe de la conservation de l'énergie, peuvent avoir une explication d'accord avec ce principe, mais en modifiant nos idées sur la nature des particules élémentaires. Quelques expérimentateurs ont trouvé, par exemple, des valeurs différentes pour la masse du neutron; il est possible que ces différences ne soient pas dues entièrement aux erreurs expérimentales, sinon produites par des états différents d'excitation des neutrons. En regard des électrons il n'y a pour le moment aucun fait expérimental qui prouve que les électrons ne peuvent avoir des états d'excitation. Nous croyons donc utile de donner une explication du phénomène de Shankland, sans supposer la non-validité du principe de la conservation de l'énergie, qui a été si fructueux pour la Physique, en partant de l'hypothèse des états d'excitation des électrons.

Dans cette hypothèse, l'équation de la conservation de l'énergie sera

$$(1) \qquad h\nu - h\nu'' = h\nu' + (m_0 c^2 + h\nu'')\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right)$$

et celle de la conservation de l'impulsion en coordonnées cartésiennes

$$(2) \qquad \begin{cases} \dfrac{h\nu}{c} = \dfrac{h\nu'}{c}\cos\theta + \dfrac{m'}{\sqrt{1-\beta^2}} V\cos\varphi, \\ 0 = \dfrac{h\nu'}{c}\sin\theta - \dfrac{m'}{\sqrt{1-\beta^2}} V\sin\varphi, \end{cases}$$

où ν, ν' sont les fréquences de la radiation incidente et diffusée et ν'' la fréquence qui correspondrait à l'énergie absorbée par l'électron au moment de la collision. En combinant (1) et (2),

$$(3) \qquad \frac{\nu'}{\nu} = \frac{\left(\dfrac{\nu''}{\nu} - \dfrac{\nu'\nu''}{\nu^2}\right) + \dfrac{m'c^2}{h\nu}\left(1 - \dfrac{\nu''}{\nu}\right)}{1 - \cos\theta + \dfrac{m'c^2}{h\nu}},$$

où

$$m' = \left(m_0 + \frac{h\nu''}{c^2}\right).$$

Quand $\nu'' = 0$, l'équation (3), comme il est très facile de le voir, se réduit à la formule bien connue de l'effet Compton.

En donnant dans (2) différentes valeurs à $\nu'\nu''$ qui satisfassent à (1),

nous obtenons une relation entre les angles θ et φ qui peut interpréter les résultats négatifs obtenus par Shankland. Le nombre des états d'excitation, et en conséquence les différentes valeurs de ν'', doivent être très limités.

Quelques expériences faites par Skobelzyn (1) paraissent prouver que l'effet Compton est vrai aussi pour de grandes énergies. En utilisant la formule de Debye-Compton, qui donne l'énergie des électrons après le choc en fonction de la fréquence de la radiation première, et en déterminant expérimentalement les valeurs $H\rho_{max}$, il a obtenu avec une approximation suffisante le spectre de la radiation γ du RaC. Nous croyons que cette expérience n'est pas définitive étant donné qu'il a utilisé seulement les résultats expérimentaux correspondant à $\varphi = 0$ et d'un autre côté que la formule de l'énergie pourrait avoir une valeur statistique sans que soit nécessairement vraie la relation de Compton pour les processus élémentaires. Nous considérons que la meilleure solution pour éclaircir ce problème serait de déterminer directement au moyen d'intenses champs électrique et magnétique si les électrons de la radiation secondaire peuvent avoir des différentes valeurs de masse.

Skobelzyn (2) a fait aussi des expériences avec des rayons γ très durs et très homogènes du Th C'' pour étudier la répartition angulaire de l'émission β secondaire accompagnant la diffusion des rayons γ par l'effet Compton. La courbe expérimentale qu'il a trouvée n'est pas tout à fait d'accord avec la courbe correspondant à la formule Klein-Nishina. Il est possible que dans ce cas aussi une reconstruction de la théorie de Klein-Nishina, en tenant compte d'états d'excitation des électrons, donne des résultats théoriques plus concordants avec les faits expérimentaux.

SPECTROSCOPIE. — *Nouvelles mesures sur la variation des écarts avec le champ dans l'effet Zeeman du mercure*. Note (3) de MM. **Pierre Jacquinot** et **Gaston Dupouy**, présentée par M. Aimé Cotton.

Nous avions annoncé (4) que, pour deux niveaux du mercure ($^3S_1$ et $^3P_2$), la décomposition par le champ magnétique croissait plus vite que le champ

---

(1) *Zeits. f. Phys.*, **43**, 1927, p. 354.
(2) *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 1914.
(3) Séance du 19 octobre 1936.
(4) *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 543.

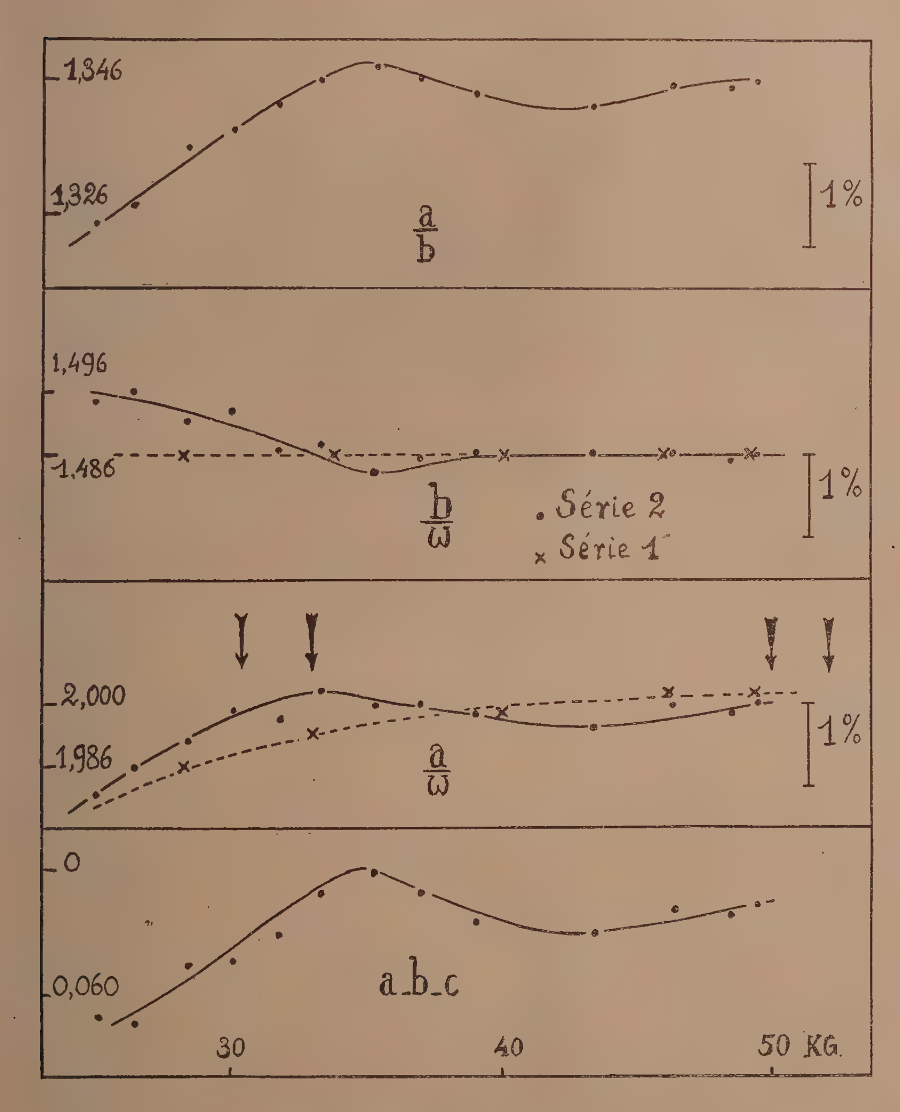
entre 30000 et 50000 gauss, alors que la décomposition du niveau $^3P_1$ restait exactement proportionnelle à H. Plus tard l'un de nous fit, pour plusieurs valeurs du champ, des comparaisons entre les niveaux homologues de Hg, Zn et Cd et trouva que toutes les décompositions étaient, avec la même précision, identiques à celles du niveau $^3S_1$ de Hg, aux facteurs g normaux près. Ceci nous amena à reprendre nos mesures sur la raie 4358 de Hg, pour vérifier si une erreur systématique n'était pas à l'origine des anomalies observées. Les mesures ont été refaites avec les mêmes dispositifs que précédemment, en prenant des précautions spéciales pour éviter la présence de toute trace de fer, soit dans les électrodes, soit dans la bobine de mesure. Chaque détermination d'écart comporte dix séries de quatre mesures faites en différents endroits de la raie, pour éliminer l'influence du grain : la plupart des points représentent la moyenne de plusieurs déterminations ainsi faites, surtout dans les parties accidentées des courbes. On a désigné respectivement par a, b, c, les écarts en cm^{-1} des composantes 1-6, 2-5, 3-4; les courbes de la figure représentent les variations en fonction du champ de a/b, a/ω, b/ω, et $(a\text{-}b\text{-}c)$, ω étant le champ exprimé en cm^{-1} (on ne doit pas attacher trop d'importance aux valeurs absolues, les valeurs relatives étant seules connues avec précision).

La différence apparente entre les résultats des deux séries de mesures tient surtout au fait que la série I comporte assez peu de points pour que des irrégularités aient pu passer inaperçues; elle doit tenir aussi en partie à la mesure des champs et au fait que la largeur de la fente et le réglage du spectrographe n'étaient pas identiques. On notera particulièrement l'importance de la quantité $(a\text{-}b\text{-}c)$: en effet cette différence, qui devrait être nulle, n'est pas négligeable et présente des variations analogues à celles de a/ω; il y a là l'indication certaine d'une cause perturbatrice.

Le triplet de la raie $^3S_1 — {}^3P_0$ est lui-même nettement dissymétrique.

Il est naturel de se demander si l'influence des composantes non résolues de structure hyperfine (hfs) peut expliquer ces anomalies. Nous n'avions cependant pas envisagé cette explication dans notre première Note. En effet, si l'on suppose que l'on mesure, au lieu des composantes elles-mêmes, le centre de densité photographique de leur mélange avec de faibles composantes hfs non résolues, ce centre peut se déplacer légèrement quand on fait varier le temps de pose, pour tendre finalement, pour un temps de pose très faible, vers le maximum de densité. Or nous n'avions observé aucune variation systématique des écarts mesurés, entre des clichés à peine impressionnés et des clichés surexposés : nous avions donc supposé que

l'effet des composantes hfs devait être négligeable, ainsi que cela doit avoir lieu quand l'effet Paschen-Back de hfs est complet.



Nous n'avons pas trouvé non plus dans cette nouvelle série la moindre influence systématique du temps de pose. Cela n'est pourtant pas incompatible avec l'intervention des composantes hfs, à condition d'admettre

que l'on pointe non pas le centre de densité, mais le maximum de densité photographique (qui coïncide avec le maximum d'intensité). Le maximum d'intensité peut être, en effet, légèrement déplacé par les composantes hfs, bien que celles-ci soient très faibles et, tant que l'effet Paschen-Back n'est pas complet, ce déplacement est une fonction compliquée du champ en raison du nombre des composantes.

Dès à présent ces nouvelles mesures rendent très probable l'influence de la hfs, ce qui est en accord avec l'opinion formulée récemment par J. B. Green [1] à ce sujet.

Quant aux comparaisons faites avec les niveaux de Zn et Cd, elles ne révèlent plus, dès lors, aucune anomalie car elles ont précisément été faites pour des valeurs du champ (indiquées sur la figure par des flèches) pour lesquelles les points a/ω sont sur une même horizontale.

SPECTROSCOPIE. — *Spectres d'absorption du gaz sulfureux et de l'hydrogène sulfuré dans la région de Schumann.* Note de MM. **Léon Bloch**, **Eugène Bloch** et **Pierre Herreng**, présentée par M. Charles Fabry.

Nous avons entrepris l'étude des spectres d'absorption de différents gaz dans la région de Schumann, en employant comme source de spectre continu la source de Lyman, modifiée par Collins et Price [2], et comme appareil spectrographique un appareil à réseau normal de 1^m de rayon dans le vide [3]. La présente Note a pour objet la description des spectres d'absorption de SO^2 et H^2S.

Les bandes d'absorption de SO^2 ont été mesurées par Chow jusqu'aux environs de 2000 Å. Nous avons prolongé sensiblement ces mesures du côté des courtes longueurs d'onde et observé que la différence de fréquences caractéristique signalée par T. C. Chow [4] ($\nu = 770$ cm^{-1} environ) semble se retrouver jusqu'au voisinage de 1800 Å. Dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placés, nous n'avons pas obtenu le système de bandes d'absorption intense découvert par Price [5] au dessous de 1350 Å.

---

(1) *Phys. Rev.*, 50., 1936, p. 126.

(2) *The Review of Scientific Instruments*, 5, 1934, p. 423.

(3) L. et E. Bloch, *Rev. Opt.*, 5, 1926, p. 63.

(4) *Chinese Journal of Physics*, 1, 1933, p. 1.

(5) *Physical Review*, 47, 1935, p. 788.

Tableau des bandes d'absorption.

SO^2 :

	Obs.	Longueur d'onde (en Å).	Int.	Obs.	Longueur d'onde (en Å).	Int.	Obs.	Longueur d'onde (en Å).	Int.	Obs.	Longueur d'onde (en Å).
...	fine	1987,99	0...	diff.	1918,70	1...	diff.	1868,57	00...	bande large	1790,72
...	diff.	1982,38	1...	fine	1917,07	2...	diff.	1860,81	00...	très diff.	1788,64
...	diff.	1979,70	0...	diff.	1914,87	1...	diff.	1858,85	00...	bande large	1785,98
...	diff.	1977,10	2...	diff.	1912,87	2...	diff.	1856,62	00...	très diff.	1783,79
...	diff.	1974,96	1...	diff.	1909,44	3...	diff.	1854,54	00...	bande large	1782,03
...	fine	1972,86	0...	diff.	1907,27	0...	diff.	1852,00	00...	très diff.	1779,95
...	diff.	1970,27	2...	diff.	1903,29	2...	fine	1850,23	0...	bande large	1777,36
...	fine	1967,64	1...	fine	1900,75	1...	fine	1846,53	0...	très diff.	1774,45
...	fine	1958,83	4...	fine	1897,93	3...	diff.	1842,75	2...	diff.	1767,27
...	diff.	1953,75	0...	diff.	1893,65	1...	diff.	1835,93	1...	diff.	1762,89
...	diff.	1946,54	1...	diff.	1892,04	1...	diff.	1831,87	0...	fine	1761,01
...	fine	1943,05	3...	fine	1886,53	1...	diff.	1826,92	0...	diff.	1757,13
...	diff.	1939,15	2...	fine	1882,70	2...	diff.	1825,58	0...	diff.	1752,03
...	diff.	1937,18	1...	fine	1881,12	2...	fine	1821,17	0...	bande large	1575,17
...	diff.	1934,59	0...	fine	1879,21	2...	fine	1817,27	0...	très diff.	1570,94
...	fine	1930,39	0...	diff.	1877,37	1...	diff.	1811,30	0...	bande large	1559,98
...	diff.	1926,01	2...	fine	1875,28	1...	fine	1807,49	0...	très diff.	1555,16
...	diff.	1924,27	0...	diff.	1873,86	00...	diff.	1797,99			
...	diff.	1922,01	3...	fine	1871,55	00...	diff.	1793,50			

H^2S :

	Obs.	Longueur d'onde (en Å).	Int.	Obs.	Longueur d'onde (en Å).	Int.	Obs.	Longueur d'onde (en Å).	Int.	Obs.	Longueur d'onde (en Å).
...	fine	1600,04	2...	fine	1489,65	00...	fine	1411,90	1...	fine	1268,60
...	fine	1596,39	0...	large	1487,22	0...	large	1406,44	1...	fine	1266,47
...	fine	1594,18	0...	fine	1480,46	3...	bande très	1393,21	0...	fine	1262,34
...	diff.	1586,42	2...	fine	1477,70	3...	large et diff.	1386,31	0...	fine	1260,47
...	diff.	1580,83	2...	fine	1475,05	00...	fine	1335,09	0...	large	1255,87
...	diff.	1573,44	1...	fine	1466,60	1...	fine	1332,65	0...	fine	1251,81
...	diff.	1566,85	1...	large	1462,25	0...	fine	1330,73	0...	diff.	1249,91
...	diff.	1559,66	1...	fine	1457,26	0...	diff.	1324,23	00...	fine	1243,96
...	large	1544,60	00...	fine	1450,72	0...	diff.	1321,80	00...	fine	1242,11
...	large	1524,86	1...	fine	1448,92	2...	fine	1315,82	1...	diff.	1239,53
...	fine	1516,04	3...	diff.	1432,74	2...	fine	1312,43	0...	fine	1236,19
...	diff.	1509,77	3...	large	1428,82	0...	diff.	1292,98	0...	diff.	1232,99
...	fine	1498,92	0...	fine	1422,27	0...	diff.	1290,35	0...	diff.	1231,00
...	large	1495,84	2...	fine	1420,31	0...	diff.	1273,31	0...	diff.	1221,21

En ce qui concerne H^2S, nos expériences confirment convenablement les résultats de Price [1]. Bien que nos clichés soient faits avec un appareil relativement peu dispersif (18 Å par mm), nous avons cru devoir donner l'ensemble des mesures, parce que les données numériques de Price sont peu nombreuses et très fragmentaires.

Le tableau ci-dessus contient les longueurs d'onde de têtes de bande que nous avons observées. Les mesures ont porté sur plusieurs clichés et on a pris les moyennes. Pour les têtes de bande très nettes, la précision des valeurs de λ atteint 0,1 Å. Elle est sensiblement moindre pour les bandes larges et à bords diffus.

POLARISATION ROTATOIRE. — *Étude du dichroïsme circulaire de solutions de camphre dans des solvants organiques.* Note de MM. **Georges Bruhat** et **Pierre Guénard**, présentée par M. Aimé Cotton.

Le pouvoir rotatoire en solution de certains corps actifs varie dans des proportions importantes avec la concentration et la nature du dissolvant : l'interprétation la plus souvent proposée [2] repose sur l'hypothèse de l'existence de plusieurs formes moléculaires en équilibre. Nous avons pensé que les variations du dichroïsme circulaire se prêteraient mieux que celles de la dispersion rotatoire à l'étude de cette interprétation, par le fait que, au contraire de la dispersion rotatoire, le dichroïsme circulaire à l'intérieur d'une bande ne dépend pratiquement pas des autres bandes. C'est pourquoi, utilisant le quart d'onde composé en quartz et l'analyseur photoélectrique précédemment décrits, nous avons effectué une série de mesures de dichroïsme circulaire dans les régions d'absorption ultraviolettes de solutions d'acide tartrique et de camphre.

Les diverses solutions aqueuses d'acide tartrique que nous avons étudiées ne nous ont donné pour aucune des raies de l'arc au mercure, de dichroïsme mesurable. On peut dire que, pour toutes, le coefficient de dissymétrie g de Kuhn est certainement inférieur à 0,002, et probablement même à 0,001, pour toutes les longueurs d'onde supérieures à 2500 Å.

Les solutions de camphre donnent au contraire des dichroïsmes parfai-

---

(1) *The Journal of Chemical Physics*, 4, 1936, p. 147.

(2) A. Arndtsen, *Annales de Chimie et de Physique*, 54, 1858, p. 403; G. Bruhat, *Annales de Physique*, 3, 1915, p. 417; R. de Mallemann, *Journal de Physique*, 4, 1923, p. 18; R. Lucas, *Annales de Physique*, 4, 1928, p. 381.

tement mesurables entre 3130 et 2650 Å. Nos mesures, dont on trouvera le détail dans un autre Recueil, montrent que *des solutions étendues* ($0^g,1$ à 1^g dans 100^{cm^3}) *dans le tétrachlorure de carbone, l'hexane, le cyclohexane et le benzène présentent exactement la même courbe de dichroïsme circulaire*, avec un maximum $\varphi_m = 3600$ degrés/dm pour $\lambda_0 = 3000$ Å, c'est-à-dire pour une longueur d'onde nettement plus grande que celle du maximum d'absorption. *La dispersion rotatoire présente les caractéristiques de l'effet Cotton, la courbe qui la représente dans la région d'absorption étant la même pour les quatre solvants.* On est ainsi conduit à admettre que la bande cétonique produit une rotation indépendante de la nature du solvant.

Les relations entre le dichroïsme et la dispersion rotatoire peuvent d'ailleurs être correctement représentées par les formules théoriques. La différence entre le maximum et le minimum de la rotation est égale à 1,2 fois l'ellipticité maximum; on ne peut donc pas employer les formules de Drude relatives à une bande simple; mais on peut utiliser des formules du type proposé par W. Kuhn et E. Braun (¹), représentant l'effet de la superposition de bandes étroites réparties suivant une loi de probabilité. Nous avons modifié légèrement la loi de probabilité admise par Kuhn et Braun, de façon à obtenir des courbes symétriques dans l'échelle logarithmique des longueurs d'onde; posant $\lambda/\lambda_0 - \lambda_0/\lambda = 2\theta u$, nous représentons les différences des indices d'extinction et d'absorption par les formules

$$\Delta\varkappa = A e^{-u^2}, \qquad \Delta n = \frac{2A}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} \int_0^u e^{x^2}\, dx.$$

Les constantes A, λ_0 et θ étant déterminées d'après la courbe de dichroïsme, dont la demi-largeur est $\delta = 0,83\,\theta\lambda_0 = 170$ Å, la courbe de dispersion rotatoire calculée coïncide bien avec la courbe expérimentale pour les longueurs d'onde inférieures à 3200 Å. Pour les longueurs d'onde supérieures, et en particulier dans le spectre visible, les rotations calculées sont supérieures aux rotations observées : c'est ainsi que le calcul donne $[\alpha]_D = 97^\circ$, alors qu'on obtient 60° dans le cyclohexane et 39° dans le benzène. *Il y a superposition à la rotation droite due à la bande cétonique d'une rotation gauche due à des bandes plus lointaines, et c'est cette dernière rotation qui varie avec la nature du solvant.*

Nous avons également étudié des solutions étendues dans l'alcool : le maximum de dichroïsme et le changement de signe de la rotation s'y pro-

(¹) *Zeits. für physikalische Chemie*, 8, 1930, p. 281.

duisent pour $\lambda_0 = 2950$ Å. Si l'on décale de 50 Å vers les grandes longueurs d'onde les courbes qu'elles fournissent, on constate qu'elles sont encore superposables aux courbes précédentes : *le seul effet du changement de solvant, dans la région d'absorption, est un déplacement d'ensemble, sans autre modification appréciable, des courbes de dichroïsme et de dispersion rotatoire*. C'est là un phénomène qui ne peut pas être interprété par la modification de la proportion de deux formes en équilibre, et qui doit certainement être rattaché à une déformation de l'ensemble des molécules.

OPTIQUE. — *Contribution à l'étude de l'effet Debye-Sears*. Note (¹) de MM. **Josef Hrdlicka, Miloslav A. Valouch** et **Ladislav Zachoval**, présentée par M. Maurice de Broglie.

On sait, que la connaissance de la répartition de l'intensité lumineuse dans les spectres de diffraction de l'effet Debye-Sears est d'une importance fondamentale pour la théorie de cet effet et ses applications (H. Bär, H. E. R. Becker, P. Bicard, R. Lucas, C. V. Raman).

Nous avons essayé d'établir une méthode et un dispositif pour l'étude systématique de ces intensités lumineuses. En nous servant de lumière monochromatique et d'un enregistrement photographique des spectres de diffraction nous avons pu utiliser la photométrie photographique pour la détermination des rapports d'intensité. Le rayonnement d'une lampe à mercure suffisamment stable a été rendu monochromatique par des écrans liquides convenables ($\lambda = 5461$ Å) et la graduation photométrique a été faite au moyen d'un système de trois polariseurs. Un collimateur envoie un faisceau de rayons parallèles issus d'une fente verticale, qui passe par une cuvette contenant la source des ondes ultrasonores et le liquide soumis à leur action. Un objectif situé derrière la cuvette donne sur une plaque photographique placée à son plan focal l'image nette des raies de diffraction. On mesure les densités des clichés au moyen d'un microphotomètre spectral pour $\lambda = 5600$ Å. Un quartz piézoélectrique sert comme émetteur des ultrasons.

Les résultats obtenus jusqu'à présent justifient l'applicabilité de notre méthode. Une partie de ces résultats concerne l'influence de la tension électrique appliquée au quartz émetteur, la fréquence des ultrasons étant

(¹) Séance du 5 octobre 1936.

constante ($N = 2,0.10^6$). Le liquide utilisé était le xylène chimiquement pur. Le tableau suivant contient les valeurs des éclairements produits par les raies de diffraction de l'ordre 0 à 2 par rapport à l'éclairement de l'image de la fente en l'absence de vibrations élastiques, en fonction de la tension électrique en volts mesurés aux bornes du cristal. On désigne par l'ordre zéro la frange centrale.

Ordre de la raie.	Tension en volts.					
	41.	89,7.	116,0.	154,6.	183,5.	207,0.
0.......	0,831	0,680	0,547	0,480	0,455	0,415
1.......	0,060	0,154	0,175	0,163	0,152	0,163
2.......	–	–	0,048	0,056	0,061	0,061

Les poses photographiques ont montré une symétrie satisfaisante, c'est-à-dire l'égalité des densités photographiques produites par les raies du même ordre de chaque côté de la frange centrale. Ceci nous a permis d'indiquer dans ce tableau leurs valeurs moyennes. On remarque que l'allure des valeurs correspondant au premier ordre présente une ressemblance avec les résultats de M. H. E. R. Becker (1). En ce qui concerne les ordres supérieurs, visibles sur les clichés, il est nécessaire de continuer les mesures, pour qu'on puisse être sûr de leur allure, qui paraît ne pas suivre la même loi.

Signalons enfin que nos résultats nous conduisent à étudier en détail l'influence de la position mutuelle du cristal émetteur, du plan réfléchissant et du faisceau des rayons incidents avant de poursuivre l'étude de l'influence de la tension électrique, de la fréquence, etc. En effet les valeurs des rapports lumineux sont très sensibles à ces facteurs, justement au voisinage de l'optimum, sans que la symétrie des spectres soit supprimée.

RADIOACTIVITÉ. — *Activation du thulium par les neutrons lents.* Note de MM. **Maurice Curie** et **Pierre Preiswerk**, présentée par M. Georges Urbain.

Les échantillons de thulium sont rares. Nous avons pu disposer de quelques décigrammes d'un produit renfermant environ 90 pour 100 d'oxalate de thulium, provenant du Laboratoire de M. Urbain. Cette matière contenait en outre d'autres oxalates : 5 pour 100 environ d'ytterbium,

(1) *Ann. der Phys.*, 25, 1936, p. 373.

1 pour 100 de lutécium, < 2 pour 100 de dysprosium ; < 1 pour 100 de holmium et < 1 pour 100 de terbium (¹).

Dans l'un des essais, 190^{mg} furent irradiés pendant 3 jours avec une source de 500 millicuries de radon + Be, dans la paraffine.

L'étude au compteur de la décroissance de l'activité de cet échantillon de thulium irradié a montré deux périodes :

1° Une période courte de $3 \pm 1/2$ heures, correspondant à la plus grande partie de l'activité initiale. Cette courte période est au moins partiellement due aux impuretés, en particulier au dysprosium (période 2 1/2 heures) et à l'ytterbium (période 3 1/2 heures);

2° Une longue période de l'ordre de 8 mois, qui doit être attribuée à une réaction des neutrons sur le thulium étant donné la durée exceptionnelle de cette période. Cette activité de longue période correspondait au début de nos mesures à environ 15 coups par minute.

Il y a probablement capture selon la réaction

$$^{169}_{69}\mathrm{Tu} + ^{1}_{0}\mathrm{n} = ^{170}_{69}\mathrm{RdTu},$$

ce radiothulium se transformant avec émission d'un négatron en un isotope non connu de l'ytterbium $^{170}_{70}\mathrm{Yb}$ (peut être instable?).

La difficulté de détermination d'une aussi longue période avec l'échantillon en question réside dans le comportement du compteur. La sensibilité du compteur a été vérifiée avec un étalon ; mais le compteur est devenu inutilisable au bout de 80 jours, de telle sorte qu'il n'a plus été possible de poursuivre l'étude de la décroissance dans les mêmes conditions.

La période que nous indiquons est un accord avec la longue période envisagée par E. Neuninger et E. Rona dans une publication récente (²).

Il est à remarquer que le rendement de fixation des neutrons lents par le thulium paraît être remarquablement élevé.

(¹) Analyse faite par M. Takvorian.

(²) *Wiener, Akad. d. Wissens.*, n° 27, 1935.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet Raman et chimie organique : structure des oses et effet Raman.* Note [1] de M. **Joseph Wiemann**, présentée par M. Robert Lespieau.

Pour confirmer la structure des sucres synthétiques obtenus [2] j'ai essayé de m'adresser à l'effet Raman; divers auteurs, en particulier W. Kutzner [3] et Polara [4] ont fait des spectres Raman de solutions de sucres; ils ont trouvé entre 300 et 1800 cm^{-1} pour chaque composé 5 à 6 raies, mais aussi beaucoup de fond continu, qu'ils ont parfois attribué aux corps étudiés eux-mêmes. Par des purifications et des filtrations en particulier sur verre fritté et noir carboraffin, j'ai obtenu pour des concentrations de l'ordre de 30 pour 100 des spectres quasi exempts de fond continu.

Les hexites ont donné, à côté de bandes étroites, deux bandes très larges s'étendant sur plus de 100 cm^{-1}, et ne variant guère d'une hexite à l'autre; voici par exemple le spectre de la sorbite; les autres seront donnés dans un autre Recueil :

d-Sorbite : 349 ± 9 (tf), 410 ± 6 (tf), 450 ± 8 (tf), 502 ± 14 (tf), 878 ± 12 (F), $\mathbf{1079 \pm 64}$ **(aF)**, 1326 ± 109 (af), 1467 ± 12 (aF).

Voici maintenant les résultats pour les oses :

Xylose : 416 ± 16 (aF), 472 ± 10 (f), 509 ± 6 (af), 537 ± 8 (F), 604 ± 8 (f), 900 ± 5 (af), 943 ± 4 (tf?), 980 ± 5 (f), 1018 ± 7 (f), $\mathbf{1068 \pm 8}$ (af), $\mathbf{1120 \pm 8}$ (F), 1206 (tf?), 1250 ± 8 (tf), 1343 ± 7 (tf), 1372 ± 13 (tf), 1469 (f).

Glucose : 435 ± 25 (f), 519 ± 11 (f), 853 ± 10 (f), 911 ± 14 (af), 1020 ± 10 (af), $\mathbf{1067 \pm 12}$ (af), $\mathbf{1145 \pm 9}$ (aF), 1200 (tf), 1262 ± 8 (tf), 1373 ± 19 (f), 1464 ± 7 (m).

Sorbose : 338 ± 10 (tf), 338 ± 8 (tf), 465 ± 14 (aF), 512 ± 6 (F), 607 (tf), 821 ± 8 (af), 902 ± 8 (f), 1033 ± 12 (tf), $\mathbf{1071 \pm 12}$ (aF), $\mathbf{1119 \pm 19}$ (aF), 1184 ± 6 (tf), 1254 ± 6 (tf), 1319 ± 7 (tf), 1381 ± 10 (tf), 1462 ± 8 (aF).

Arabinose : 337 ± 7 (tf), 390 ± 10 (f), 435 ± 7 (f), 514 ± 10 (f), 576 ± 7 (af), 640 ± 10 (tf), 695 ± 8 (tf), 742 (tf?), 785 ± 5 (tf), 845 ± 5 (F), 872 ± 8 (F), 920 ± 3 (tf), 951 ± 5 (tf), 1006 ± 6 (F), $\mathbf{1070 \pm 8}$ (aF), $\mathbf{1098 \pm 14}$ (aF), 1149 ± 9 (af), 1260 ± 9 (af), 1383 (tf?), 1460 ± 7 (af).

Galactose : 351 ± 11 (f), 433 ± 8 (f), 464 ± 10 (tf), 524 ± 6 (af), 615 ± 8 (tf?), 702 ± 10 (tf), 827 ± 7 (f), 882 ± 9 (af), 950 ± 5 (f), 1018 ± 5 (f), $\mathbf{1075 \pm 16}$ (m),

---

[1] Séance du 5 octobre 1936.

[2] *Ann. de Chimie*, 11e série, 5, 1936, p. 267.

[3] *Naturwiss.*, 20, 1932, p. 331.

[4] *Atti R. Acad. Lincei, Rend.*, 6e série, 14, 1931, p. 293.

1109 ± **16** (m), 1155 ± 15 (af), 1223 ± 11 (tf), 1265 ± 11 (af), 1363 ± 53 (tf), 1464 ± 10 (af).

Lévulose : 423 ± 7 (af), 462 ± 6 (f), 520 ± 7 (af), 625 ± 10 (m), 707 ± 7 (f), 780 ± 6 (tf), 820 ± 6 (af), 868 ± 8 (af), 921 ± 6 (f), 973 ± 9 (f), **1064** ± **11** (m), **1085** ± **10** (aF), 1146 ± 8 (f), 1184 ± 8 (f), 1269 ± 4 (aF), 1456 ± 8 (aF).

Rhamnose : 398 ± 18 (af), 455 ± 5 (af), 495 ± 10 (af), 529 ± 5 (aF), 608 ± 10 (f), 674 ± 9 (f), 836 ± 6 (aF), 870 ± 4 (af), 884 ± 4 (af), 980 ± 6 (m), 1024 ± 6 (f), **1075** ± **11** (m), **1100** ± **8** (af), **1130** ± **7** (aF), 1151 ± 9 (aF), 1263 ± 4 (f), 1331 ± 7 (af), 1375 ± 7 (m), 1457 ± 5 (F).

Mannose : 346 ± 11 (tf?), 404 ± 8 (m), 457 ± 4 (f), 490 ± 5 (af), 523 ± 8 (m), 580 ± 9 (f), 674 ± 16 (tf), 834 ± 8 (f), 881 ± 6 (af), 912 ± 5 (tf), 958 (f), 974 (f), **1065** ± **12** (aF), **1101** ± **17** (aF), **1137** ± **10** (aF), 1255 ± 19 (m), 1330 ± 16 (m), 1369 ± 16 (m), 1463 ± 7 (aF).

Les conclusions suivantes peuvent en être tirées :

1° Dans aucun de ces spectres il n'y a de raie vers 1700 cm^{-1}, raie qui correspondrait à une liaison C = O ; il n'y a donc pas de structure aldéhydique ou cétonique pour les oses en solution ; ce résultat a aussi été constaté par M. Dupont, Mme Khouvine et M. Arragon sur des dérivés tétra- et penta-méthylés du sorbose pouvant être distillés (communication verbale).

2° Dans tous ces composés nous avons des raies souvent fortes vers 500 et aussi vers 800 cm^{-1}, qui sans doute pourront être attribuées au cycle pyranique, en effet, le dioxane, par exemple, a une raie forte à 837 [1], les composés cyclohexaniques vers 800 cm^{-1}.

3° Les raies fortes vers 1050 et 1150 sont dues sans doute aux liaisons (— OH) ; nous avons, en effet, une bande très étendue pour les ites dans cette région, et pour les oses ces vibrations semblent stabilisées par la présence du cycle. Les huit sucres étudiés ont une raie forte à 1070, qui semble caractériser une de ces vibrations ; elle se déplace au plus de six unités à partir de 1070. Mais, tandis que les trois premiers ont une deuxième raie forte à 1122 (écart maximum 3 cm^{-1}), les cinq suivants ont une deuxième raie forte tout près de la première (écart au plus 7 à 8 cm^{-1}) ; or si nous considérons le cycle pyranique des premiers, nous n'y trouvons, en faisant abstraction des deux carbones voisins de l'oxygène du cycle, que des OH situés alternativement de part et d'autre du cycle, tandis que les cinq derniers sucres ont tous deux OH voisins situés du même côté du cycle ; dans les deux derniers sucres (rhamnose et mannose) nous trouvons même une troisième raie forte très proche des deux déjà citées, ce qui pourrait

---

[1] Villars, *J. Ann. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 416.

tenir à ce que les deux OH voisins cités se trouvent à côté du carbone tertiaire, primitivement aldéhydique et qui donne la mutarotation.

L'effet Raman semble donc devoir permettre d'élucider les isoméries dans la série des glucides; ces résultats devront être évidemment étendus aux autres sucres connus, aux saccharides et hétérosides; c'est à quoi je m'emploie.

CHIMIE MINÉRALE. — *Formation des oxydes de molybdène* O^8Mo^3 *et* O^5Mo^2. Note de MM. **Émile Carrière** et **Raymond Lautié**, présentée par M. Robert Lespieau.

La réaction de l'acide iodhydrique en solution étendue, à l'ébullition, sur le paramolybdate de potassium peut être schématiquement représentée par l'une des deux équations

$$3\,Mo^7O^{24}K^6 + 14\,IH + 2\,OH^2 = 7\,O^8Mo^3 + 14\,I + 18\,HOK,$$
$$2\,Mo^7O^{24}K^6 + 14\,IH = 7\,O^5Mo^2 + 14\,I + 12\,HOK + OH^2.$$

La réduction du paramolybdate de potassium par l'acide iodhydrique en oxyde O^8Mo^3 est réalisée pour de faibles acidités globales iodhydrique et chlorhydrique, de l'ordre de 0,4 mol/g par litre. La solution est bleue, elle correspond à l'union des acides avec l'oxyde O^8Mo^3.

La réduction du paramolybdate de potassium par l'acide iodhydrique en oxyde de molybdène pentavalent O^5Mo^2 est obtenue pour des acidités globales plus fortes, de l'ordre de 1,5 mol/g par litre. Il y a en réalité formation d'un sel de molybdène pentavalent. L'ion de molybdène pentavalent colore la solution en rouge.

Le paramolybdate de potassium en solution est additionné d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique. L'iode engendré distille; il est recueilli dans une solution de bicarbonate de sodium et titré au thiosulfate de sodium. Ce dosage permet l'étude de la réaction, en connaissant les quantités de paramolybdate de potassium employées.

L'oxyde de molybdène pentavalent hydraté se sépare par addition de carbonate de potassium à la solution de sels de molybdène pentavalent; le milieu en réaction est protégé contre l'oxydation de l'air par une couche de toluène.

En partant de la solution des sels de l'oxyde O^8Mo^3, on observe que le carbonate de potassium précipite encore l'oxyde de molybdène pentavalent

hydraté. L'oxyde O^8Mo^3 apparaît comme une combinaison de O^3Mo et O^5Mo^2.

L'oxyde de molybdène pentavalent hydraté est filtré et lavé dans une atmosphère d'anhydride carbonique. Cet oxyde mis en solution dans l'acide sulfurique est dosé par une solution titrée de permanganate de potassium. Il se forme de l'acide molybdique

$$O^5Mo^2 + O = 2O^3Mo.$$

L'acide molybdique est réduit par le zinc et l'acide sulfurique en oxyde de molybdène trivalent comme l'ont reconnu Carrière et Lautié ([1]). Par action de la solution titrée de permanganate de potassium, on transforme l'oxyde O^3Mo^2 en acide molybdique

$$O^3Mo^2 + 3O = 2O^3Mo.$$

On observe bien qu'il faut trois fois plus de solution de permanganate de potassium pour le second dosage que pour le premier.

L'oxyde de molybdène pentavalent hydraté peut être desséché par chauffage progressif, jusqu'à 250° au sein d'azote. La composition de l'oxyde de molybdène O^5Mo^2 a été reconnue en dissolvant dans l'acide sulfurique un poids connu de cet oxyde, que l'on dose par la solution titrée de permanganate de potassium. L'oxyde de molybdène pentavalent anhydre est transformé en chlorure de molybdène Cl^5M par action d'acide chlorhydrique gazeux, anhydre, à 200°. La composition du chlorure de molybdène pentavalent est établie à la fois par un dosage de chlore et par un dosage du molybdène pentavalent au moyen de la solution titrée de permanganate de potassium.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les aldéhydes et la nitro-1-méthyl-2-anthraquinone.* Note ([2]) de MM. **Martin Battegay** et **Gérard Mangeney**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude de l'action des aldéhydes, en présence d'amines secondaires ou tertiaires, sur la nitro-1-méthyl-2-anthraquinone, montre que dans cette

---

([1]) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1167.

([2]) Séance du 12 octobre 1936.

dernière le groupe méthyle réagit comme dans le 2-4-binitrotoluène (1). Il en résulte un certain parallélisme d'influence qu'exercent, sur la réactivité du groupe méthyle, et le radical orthophtaloylène de la combinaison anthraquinonique, et le second groupe nitro introduit, en para, dans l'ortho-nitrotoluène.

Ladite méthylanthraquinone se condense, en effet, comme le binitrotoluène, avec les aldéhydes les plus divers (2). Elle fournit de façon dominante par suite de l'élimination d'une molécule d'eau, les dérivés éthyléniques correspondants

$$R.CHO + CH^3.C^{14}H^6O^2.NO^2 \rightarrow R.CH = CH.C^{14}H^6O^2.NO^2;$$

Ceux-ci, le cas échéant, par exemple, dans celui du benzaldéhyde, se combinent à l'amine condensante, la pipéridine, qui participe alors en proportion moléculaire à la réaction

$$C^6H^5 - CH = CH - C^{14}H^6O^2.NO^2, C^5H^{11}N$$

(pour 100, N trouvé : 6,34; calculé : 6,36). L'amine ainsi fixée est, d'ailleurs, facilement séparée par action d'acide.

Certains aldéhydes, tels que les aldéhydes *p*-diméthylaminobenzoïque et *p*-diméthylaminocinnamique, fournissent, en outre, dans les mêmes conditions, de façon accessoire, avec perte d'une molécule d'eau, par suite d'une condensation avec deux équivalents de nitro-1-méthyl-2-anthraquinone des composés soit propaniques (I), soit penténiques (II).

(I) $N(CH^3)^2 - C^6H^4 - CH - (CH^2 - C^{14}H^6O^2 - NO^2)^2$,

(II) $N(CH^3)^2 - C^6H^4 - CH = CH - CH(CH^2 - C^{14}H^6O^2 - NO^2)^2$.

Le mode opératoire consiste à traiter, par exemple, à 110°, pendant 4 heures, 30g de *p*-diméthylamino-benzaldéhyde et 27g,6 de nitrométhylanthraquinone, dans 100cm³ de nitrobenzène, en présence de 30 gouttes de pipéridine. La condensation se contrôle facilement, au microscope, par la disparition progressive des cristaux de la nitrométhylanthraquinone.

En fin d'opération, la liqueur refroidie laisse séparer le produit de la réaction sous forme d'une masse cristalline. Celle-ci est filtrée à 70°, puis

---

(1) THIELE et ESCALES, *Berichte d. chem. Ges.*, 34, 1901, p. 2842; PASTAK, *Bull. Soc. chim. France*, 4e série, 39, 1926, p. 72.

(2) La condensation avec les divers aldéhydes mis en œuvre fera l'objet d'une étude séparée.

essorée et épuisée à l'alcool bouillant. La partie dominante constitue un résidu insoluble qui, purifié par recristallisation dans l'anisol, fournit de fines aiguilles noires (12^g) fondant à 290°. Les propriétés et le dosage d'azote (pour 100, N trouvé : 6,98; calculé : 7,04) répondent au composé $N(CH^3)^2C^6H^4.CH=CH.C^{14}H^6O^2.NO^2$. Il se dissout facilement dans l'anisol, le nitrobenzène, la quinoléine et la pyridine avec une coloration violette. L'acide sulfurique fumant (à 20 pour 100 de SO^3) donne une solution qui, au début, violet intense, vire rapidement au rouge carmin. L'acide sulfurique à 95 pour 100 produit une liqueur rouge carmin. Celle-ci, diluée d'eau, devient jaune et précipite des flocons du sulfate de même couleur; l'addition d'ammoniaque régénère la base violet noir. L'hydrosulfite et l'alcali créent une cuve rouge. Les sulfures alcalins produisent en milieu aqueux, à chaud, l'amine correspondante (pour 100, N trouvé : 7,32; calculé : 7,60), ce que le dérivé monobenzoylé permet de vérifier (pour 100, N trouvé : 5,94; calculé : 5,93).

Le produit de départ, dissous dans le nitrobenzène, réagit instantanément, déjà à froid, avec le brome; la liqueur violette devient jaune et fixe, conformément à la présence du groupe éthylénique, deux atomes de brome (pour 100, Br trouvé : 29,38; calculé : 28,68).

Pour en revenir à l'épuisement mentionné plus haut, de la masse de réaction brute, au moyen de l'alcool bouillant, la liqueur obtenue dépose, après concentration, $1^g,3$ d'aiguilles brun foncé fondant à 269°. Il s'agit du produit de condensation propanique $N(CH^3)^2.C^6H^4.CH<(CH^2-C^{14}H^6O^2.NO^2)^2$, qui, inerte vis-à-vis du brome à froid (pour 100, N trouvé : 6,14; calculé : 6,31), laisse réduire ses deux groupes nitro en groupes amines par le sulfure de sodium (pour 100, N trouvé : 6,83; calculé : 6,94).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle série d'α-pyridones N-hydroxy-alcoxylées.* Note de M. J. A. **Gautier**, présentée par M. Auguste Béhal.

Dans le but d'apporter une contribution à l'étude des dérivés pyridoniques, j'ai préparé des α-pyridones substituées à l'azote par des groupements complexes et j'ai fait connaître des α-pyridones à fonction alcoolique (1). La présente Note se rapporte à une série d'α-pyridones

(1) *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1124, et 198, 1934, p. 1430.

portant à l'azote la fonction éther-oxyde de glycol, et répondant à la formule générale (I), dans laquelle R désigne un radical alcoylé :

$$\text{N—CH}^2\text{—CHOH—CH}^2\text{—O—R} \quad \text{(I)}. \qquad \text{Cl—N—CH}^2\text{—CHOH—CH}^2\text{—O—R} \quad \text{(II)}.$$

La méthode de synthèse utilisée comporte les étapes suivantes : obtention des chlorhydrines à fonction éther-oxyde de glycol, de formule générale $ClCH^2—CHOH—CH^2OR$, par action de l'épichlorhydrine du glycérol sur les alcools primaires; condensation de ces chlorhydrines avec la pyridine; transformation des sels de pyridinium quaternaires (II) ainsi obtenus en α-pyridones (I) par l'action oxydante de $Fe(CN)^6K^3$. Ces α-pyridones ont été caractérisées par l'analyse, leurs réactions colorées et les dérivés de leur fonction alcool secondaire (phényluréthanes, esters benzoïques).

La condensation de l'épichlorhydrine avec les alcools primaires a été conduite par la méthode de Fourneau et Ribas (1); l'épichlorhydrine réagit avec l'alcool primaire ROH en présence de SO^4H^2 d'après l'équation globale

$$ClCH^2—\underset{\diagdown O \diagup}{CH—CH^2} + ROH = CH^2Cl—CHOH—CH^2OR.$$

Les alcools suivants ont été mis en œuvre : C^2H^5OH, nC^3H^7OH, nC^4H^9OH, *iso*-$C^5H^{11}OH$. La réaction est très régulière et donne, avec un rendement variant de 60 à 90 pour 100, les quatre chlorhydrines attendues. Celles-ci constituent des liquides distillables dans le vide sans décomposition; la chlorhydrine $CH^2Cl—CHOH—CH^2—O—C^3H^7$, seul terme dont je n'ai pas rencontré la description dans la littérature, bout à 89° sous 13mm.

La condensation de ces chlorhydrines avec la pyridine sèche se fait par chauffage d'une vingtaine d'heures à une température un peu inférieure à l'ébullition. Elle s'accompagne, malgré les précautions prises (température aussi basse que possible, atmosphère d'azote), d'un brunissement sensible de la masse qui devient, en fin de réaction, insoluble dans l'éther. La tendance à la résinification des chlorures quaternaires formés paraît donc

(1) *Bulletin de la Société chimique de France*, 39, 1926, p. 698 et 1584.

supérieure à celle des termes que j'ai antérieurement décrits; toutefois je n'ai jamais constaté ici de décomposition par arrachement de ClH et transformation de la chlorhydrine en aldéhyde ou cétone. Les chlorhydrates obtenus, extrêmement hygroscopiques, sont très difficilement isolables à l'état cristallisé. Dans l'oxydation finale à l'aide de $Fe(CN)^6K^3$ conformément à la technique de Decker ([1]), il est expédient d'opérer sur le produit brut de l'opération précédente. Le ferricyanure est employé en quantité théorique et son mélange avec le chlorhydrate brut dissous dans l'eau est traité par un excès de HONa selon la technique que j'ai décrite ([2]). Il est important d'éviter toute élévation de température. Les pyridones, peu solubles, se séparent partiellement à la surface du liquide aqueux, le résidu en est extrait par $CHCl^3$ ou C^6H^6. Après élimination du solvant, les pyridones brutes sont distillées dans le vide; elles constituent alors des huiles faiblement colorées en jaune, distillables sans décomposition sous basse pression. Les rendements s'établissent aux environs de 50 pour 100 en produit brut, à partir des chlorhydrines originelles.

Les α-pyridones obtenues sont peu solubles dans l'eau où la solubilité décroît régulièrement avec l'alourdissement du radical de l'alcoxy. Peu solubles dans l'éther, elles se dissolvent dans les autres solvants organiques. Leur basicité est faible; leurs chlorhydrates (hygroscopiques), perchlorates, picrates demeurent inscristallisés. Par contre leur fonction alcool secondaire donne des dérivés : esters benzoïques, phényluréthanes, dont la cristallisation est toujours pénible, parfois impossible; j'ai dû en isoler certains sous forme de perchlorates.

Ces α-pyridones brunissent rapidement au simple contact de l'oxygène atmosphérique, à froid, et doivent être conservées en tube scellé; elles donnent la réaction spécifique suivante : coloration rouge par Cl^3Fe virant au vert par H^2O^2.

Voici les constantes des quatre pyridones préparées :

N (éthoxy-3 propanol-2) α-pyridone ($E_{14} = 186°$), phényluréthane (F. 117°).
N (*n*-propyloxy-3 propanol-2) α-pyridone ($E_{17} = 200°$), phényluréthane (F. 115°).
N (*n*-butyloxy-3 propanol-2) α-pyridone ($E_{12} = 195$-$197°$), phényluréthane (F. 98°).
N (*iso*-amyloxy-3 propanol-2) pyridone ($E_{12} = 211$-$213°$), phényluréthane (F. 126°).

---

(1) *J. prakt. Chem.*, **47**, 1893, p. 29.
(2) *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1124.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition moléculaire en série cyclanique. Isomérisation des époxydes dérivés du benzyl-1 méthyl-4 cyclohexène-1 et du benzylidène-1 méthyl-4 cyclohexane.* Note de M. **Marc Tiffeneau** et Mlle **J. Gutman**, présentée par M. Auguste Béhal.

Malgré les modifications parfois profondes qu'ils apportent dans la structure chimique, les phénomènes de transposition moléculaire sont pour la plupart parfaitement codifiés; aussi peut-on, si paradoxal que cela puisse paraître, recourir dans certains cas à ces phénomènes pour fixer la constitution chimique. En série cyclanique notamment, on peut reconnaître si une double liaison est nucléaire ou extranucléaire en examinant les produits fournis par l'isomérisation des époxydes qui résultent de l'oxydation perbenzoïque de cette liaison. Nous avons montré en effet que le benzylcyclohexène et le benzylidène cyclohexane, qui diffèrent par leur liaison éthylénique, extranucléaire dans l'un et nucléaire dans l'autre, fournissent des époxydes qui se distinguent par leurs produits d'isomérisation : benzylcyclohexanone dans le premier cas (1) et phényl-cyclohexylformaldéhyde dans le second cas (2).

Nous exposons dans cette Note un cas plus complexe, celui de deux dérivés paraméthylés des carbures ci-dessus : le benzyl-1 méthyl-4 cyclohexène-1 ($Éb_{15}$: 133°) et le benzylidène-1 méthyl-4 cyclohexane ($Éb_{15}$: 136-137°) qui proviennent de la déshydratation catalytique sur Al^2O^3 à 300-320° du benzyl-1 méthyl-4 cyclohexanol-1 ($Éb_{15}$: 157-158°) pour le premier et du phényl *p*-méthylcyclohexylcarbinol ($Éb_{15}$: 165-166°) pour le second. Or, tandis que la constitution du premier carbure ne donne lieu à aucune discussion, celle du second comporte un doute, car d'après Auwers (3), dont les conclusions sont d'ailleurs discutées (4), on peut supposer que, dans la déshydratation du phényl *p*-méthylcyclohexylcarbinol, il y aurait, du moins avec certains réactifs, formation prépondérante du benzyl-1 méthyl-4 cyclohexène-1 qui résulterait de l'isomérisation du benzylidène-1 méthyl-4 cyclohexane initialement formé.

L'étude des produits d'isomérisation des époxydes obtenus par oxydation perbenzoïque de ces deux carbures (voir les 4 groupes de schémas ci-après) permet de trancher la question.

I. *Benzyl-1 méthyl-4 cyclohexène-1.* — L'isomérisation de l'époxyde

---

(1) Tiffeneau et Porcher, *Bull. Soc. chim.*, 31, 1922, p. 333. Cette cétone est probablement accompagnée d'un peu de benzylcyclopentylformaldéhyde.

(2) M. Tiffeneau, P. Weill, B. Tchoubar et J. Gutman, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 277.

(3) *Ber. d. chem. Ges.*, 48, 1915, p. 1207; 68, 1935, p. 2174.

(4) Tiffeneau, *Bull. Soc. chim.*, 6e série, 3, 1936, p. 1964.

($Éb_{18}$: 151-152°) formé à partir de ce carbure peut conduire à quatre produits différents [(I) à (IV)], suivant que la rupture de l'oxygène pontal se produit à droite, avec obtention de (I) (a) et de II (b), ou à gauche avec obtention de (III) (a_1) et de (IV) (b_1). Dans ces schémas Bz = benzyle.

(II) ← (b) Migration de CH^2 avec raccourcissement de cycle — (a) Migration de H, sans changement de cycle → (I)

(IV) ← (b_1) Migration de CH^2 avec raccourcissement de cycle — (a_1) Migration de Bz sans changement de cycle → (III)

L'expérience montre qu'il se forme exclusivement les produits (I) (semicarbazone F. 179°) et (II) (acide correspondant F. 98-99°), le premier étant nettement prépondérant (3 fois plus que le second). On peut en conclure que la rupture de l'oxygène pontal s'est produite exclusivement à droite, c'est-à-dire du côté du carbone bisubstitué porteur du radical benzyle, et que cette rupture a été suivie d'une double migration, l'une prépondérante concerne le radical benzyle, ce qui n'entraîne aucune modification du cycle (formation de benzyl-1 méthyl-4 cyclohexanone-2) (I), l'autre concerne un CH^2 nucléaire, d'où raccourcissement de cycle par transposition semi-hydrobenzoïnique et formation de benzyl-1 méthyl-3 cyclopentylformaldéhyde-1 (II).

La cétone (I) a été identifiée directement avec le produit de benzylation de la méta-méthyl-cyclohexanone. Les cétones (III) et (IV) ont été préparées synthétiquement l'une (III), semicarbazone F. 145-146°, par benzylation de la *p*-méthylcyclohexanone, l'autre (IV) ($Éb_{20}$ = 162°; oxime F. 53°) par action de $ClMgCH^2C^6H^5$ sur la chloro-6 méthyl-3 cyclohexanone *trans*, avec raccourcissement de cycle.

II. *Benzylidène-1 méthyl-4 cyclohexane*. — L'époxyde correspondant ($Éb_{20}$ = 153-154°) ne peut fournir par isomérisation que deux produits : un aldéhyde sans changement de cycle et une cétone, la phényl-2 méthyl-5 cycloheptanone-1, avec extension de cycle.

L'expérience montre que, de ces deux produits, c'est seulement (VI) qui se forme (l'acide correspondant fond à 165-166°); il s'ensuit que la rupture de l'oxygène pontal a eu lieu exclusivement à gauche c'est-à-dire du côté du carbone cyclanique bisubstitué [1]. On constate toutefois qu'il se forme accessoirement une petite quantité

(1) Il est probable qu'en remplaçant C^6H^5 par un anisyle, la rupture de l'oxygène pontal aurait lieu à droite (VI), comme nous l'avons constaté antérieurement pour l'isomérisation de l'époxyde dérivé de l'homologue inférieur (*loc. cit.*, note (2), page 797).

de la cétone (I) (semicarbazone F. 179°) qui correspond à l'autre carbure. Cette présence de la cétone (I) prouve d'une manière irréfutable que le carbure initial renferme une petite quantité de benzyl-1 méthyl-4 cyclohexène [1], vraisemblablement formé par isomérisation du produit principal de la réaction génératrice, à savoir le benzylidène-1 méthyl-4 cyclohexane.

CH^3 CH^2 CH^2 C^6H^5
CH ⟨ ⟩ C —— CH (pont O)
CH^2 CH^2

Une seule migration possible : ⟶ celle d'un des deux CH^2

CH^3 CH^2 CH^2 $CH—C^6H^5$
CH ⟨ (V)
CH^2 CH^2 CO

CH^3 CH^2 CH^2 C^6H^5
CH ⟨ ⟩ C —— CH (pont O)
CH^2 CH^2

Deux migrations possibles : ⟶ C^6H^5 et H, mais, de préférence, C^6H^5

CH^3 CH^2 CH^2
CH ⟨ (VI) ⟩ C^6H^5, CHO
CH^2 CH^2

Conclusions. — 1° Dans l'isomérisation catalytique des époxydes dérivés du benzyl-1 méthyl-4 cyclohexène-1 et du benzylidène-1 méthyl-4 cyclohexane la rupture de l'oxygène pontal a lieu exclusivement du côté du carbone bisubstitué.

2° La déshydration du méthyl-4 cyclohexylphénylcarbinol par catalyse sur Al^2O^3 à 300-320° sous 15^mm fournit, à côté du produit principal, le benzylidène-1 méthyl-4 cyclohexane, son produit d'isomérisation par déplacement de la double liaison, le benzyl-1 méthyl-4 cyclohexène-1.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organomagnésiens sur les cétoximes.* Note de M. **Joseph Hoch**, présentée par M. Marcel Delépine.

J'ai montré [2] que la propiophénonoxime traitée par des organomagnésiens donne des composés iminoéthyléniques,

$$C^6H^5.C(=N.OH).CH^2CH^3 + RMgX \rightarrow (C^6H^5)(R)C \frac{\quad}{NH} CH.CH^3.$$

Depuis j'ai constaté, qu'en faisant agir ces mêmes réactifs sur l'oxime

(1) Le carbure décrit par Tiffeneau et Porcher (*loc. cit.*) est donc le benzylidène-1 méthylcyclohexane et non le benzyl 1-méthyl-4 cyclohexène-1.

(2) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1865.

de la benzophénone (P. F. 143°) on obtient des résultats tout à fait différents. En étudiant l'action du CH^3MgI, C^2H^5MgBr, C^6H^5MgBr l'*o*- et *p*- $CH^3OC^6H^4MgBr$ et celle du $C^6H^5CH^2.CH^2MgBr$ sur l'oxime précitée, j'ai trouvé que le produit principal de la réaction est toujours l'imine de la benzophénone $(C^6H^5)^2C=NH$ (rendement de 5 à 60 pour 100).

Ce composé a été identifié dans tous les cas par sa phénylurée

$$(C^6H^5)^2C=N.CO.NH.C^6H^5,$$

P. F. 165°, sa transformation par hydrolyse en benzophénone P. F. 48° et aussi par le fait que traité par NH^2OH il donne l'oxime de la benzophénone.

CH^3MgI ne donne pas de l'imine de la benzophénone après une heure de chauffage à 100°, mais : I, une substance basique jaune P. F. 210° répondant à la formule $(C^{14}H^{11}N)^2$; II, de l'acétophénone P. E. 90-100° 20^{mm} (oxime P. F. 58°, semi-carbazone P. F. 202°); III, de l'aniline (dérivé benzoylé P. F. 162°, phénylurée P. F. 232°); IV, une trace d'anile de la benzophénone $(C^6H^5)^2C=N.C^6H^5$ P. F. 112°; V, une quantité notable de matière première restée inaltérée.

CH^3MgI fournit encore, à côté de l'imine de la benzophénone, après 4 heures de chauffage à 100° : I, de l'anile de la benzophénone (en quantité bien plus élevée que dans le cas précédent); II, de l'acétophénone. Je n'ai pu isoler ni le produit jaune P. F. 210° ni l'aniline. C^2H^5MgBr donne encore : 1° de l'aniline de la benzophénone; 2° de la propiophénone P. E. 95-105° à 20^{mm} : C^6H^5MgBr donne encore : de N (*o*-phénylbenzhydryl) aniline P. F. 144° $(C^6H^5.C^6H^4)(C^6H^5)CH.NH.C^6H^5$ (identifiée par synthèse d'après Gilman (¹).

Par suite de la difficulté avec laquelle ces produits réagissent l'un sur l'autre, j'ai dû effectuer ces réactions à 100° et employer 5^{mol} du réactif magnésien par molécule d'oxime.

La formation de l'imine de la benzophénone, comme produit principal, quel que soit l'organomagnésien mis en œuvre, pourrait s'expliquer par un simple phénomène de réduction. L'étude de l'action de CH^3MgI a montré cependant qu'en réalité le mécanisme de ces réactions doit être plus complexe. Le fait que, lors de la condensation de la benzophénonoxime avec

(¹) *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 2252.

CH^3MgI par chauffage prolongé, le corps jaune P. F. 210° n'apparaît plus, permet de supposer qu'il est transformé en benzophénonimine. Je n'ai pu isoler que de faibles quantités de ce composé, de sorte que je n'ai pu continuer son étude. Néanmoins sa présence permet, semble-t-il, d'écarter l'hypothèse d'un simple phénomène de réduction.

La formation de l'acétophénone, de l'aniline et celle de l'anile de la benzophénone dans le premier cas s'explique par la transposition de Beckmann sous l'influence de CH^3MgI. (Une petite partie de la matière première subit peut-être cette transposition lors de sa préparation ou de sa conservation.) $(C^6H^5)^2C=N.OH$ donnerait ainsi $C^6H^5CONHC^6H^5$ qui, avec un excès de CH^3MgI, conduirait à l'anile de l'acétophénone [1] lequel très instable vis-à-vis des acides se scinderait en acétophénone et aniline au cours des traitements auxquels on soumet les produits de la réaction. En distillant l'imine de la benzophénone en présence de l'aniline, ces corps se condensent en anile de la benzophénone avec dégagement de NH^3

$$(C^6H^5)^2C=N.ON \rightarrow C^6H^5.CONHC^6H^5$$
$$\rightarrow (C^6H^5)(CH^3)C=NC^6H^5 \rightarrow C^6H^5COCH^3+C^6H^5NH^2,$$
$$(C^6H^5)^2C=NH+C^6H^5NH^2=(C^6H^5)^2C=NC^6H^5+NH^3.$$

Dans le premier cas, l'aniline se trouvant en excès par rapport à l'imine de la benzophénone, celle-ci se retrouve parmi les produits de la réaction. Après un chauffage prolongé, c'est l'imine de la benzophénone qui se trouve en excès et c'est pourquoi on ne retrouve plus dans ce cas d'aniline, mais une quantité d'anile plus élevée. La propiophénone et l'anile de la benzophénone se forment d'une façon analogue au cours de l'action de C^2H^5MgBr sur $(C^6H^5)^2C=N.OH$.

La provenance de N(*o*-phénylbenzhydryl) aniline [C^6H^5MgBr sur $(C^6H^5)^2C=N.OH$] s'explique également en admettant la formation de $C^6H^5CONHC^6H^5$. Cette hypothèse est vérifiée par le fait que l'action de C^6H^5MgBr (5 mol) sur $C^6H^5CONHC^6H^5$ à 100° conduit, à côté d'autres produits, avec un rendement notable à ce même composé.

---

(1) Mlle Montagne, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1165.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques relatives au mécanisme de formation des monochlorhydrines de glycols.* Note de MM. **Henri Moureu** et **Maurice Dodé**, présentée par M. Marcel Delépine.

On sait que l'action simultanée du chlore et de l'eau sur l'éthylène conduit à la monochlorhydrine du glycol, composé dont l'importance technique est devenue considérable. La réaction globale

$$(a) \qquad Cl^2 + C^2H^4 + H^2O \;=\; C^2H^4(OH)Cl + HCl,$$

étudiée d'une manière approfondie par Gomberg [1], a donc fait l'objet de maintes discussions d'où il ressort que l'élément actif intermédiaire doit être l'acide hypochloreux ClOH. Le mécanisme (*a*) de la transformation procéderait donc de l'union pure et simple de ce dernier avec l'éthylène

$$Cl^2 + H^2O \;\rightleftharpoons\; HCl + ClOH \begin{cases} \xrightarrow[(A)]{C^2H^4} C^2H^4(OH)Cl \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \uparrow HCl \\ \xrightarrow[(B)]{} HCl + O \xrightarrow{C^2H^4} C^2H^4O \end{cases}$$

Mais on a proposé une seconde interprétation basée elle-même sur des arguments sérieux : d'après Frahm [2] le processus (*b*) des réactions ferait intervenir l'oxyde d'éthylène, dont la formation intermédiaire résulterait de l'oxydation de l'éthylène par l'oxygène issu de la décomposition de l'acide ClOH. L'excès d'acide HCl libéré simultanément réagirait aussitôt sur l'oxyde d'éthylène en donnant la chlorhydrine.

Nos expériences ne confirment pas une telle interprétation. S'il est exact, en effet, que l'oxyde d'éthylène joue un rôle dans le mécanisme des réactions, la vitesse de la transformation globale (*a*) doit dépendre essentiellement de celle de la réaction (*b*)

$$(b) \qquad C^2H^4O + HCl \;=\; C^2H^4(OH)Cl.$$

Il convient donc, en premier lieu, d'essayer de comparer entre elles ces vitesses.

Nous avons établi, à cet effet, que la vitesse d'absorption de l'éthylène à 0°, en présence d'une masse d'eau de 1000^{cm^3} vigoureusement agitée et recevant à chaque instant la quantité de chlore suffisante pour que la réaction (*a*)

(1) *J. Am. Chem. Soc.*, 41, 1919, p. 1417.
(2) *R. Tr. Chim. Pays-Bas*, 50, 1931, p. 261.

s'effectue sans qu'il apparaisse de bichlorure d'éthylène, était sensiblement constante pendant la majeure partie de la réaction, et voisine de 3 litres à l'heure; ceci peut libérer au total dans la solution 200 millimoles environ d'acide HCl en une heure si l'oxyde d'éthylène se forme intermédiairement

$$(c) \qquad Cl^2 + C^2H^4 + H^2O = C^2H^4O + 2\,HCl,$$

la moitié de l'acide libéré devant disparaître aussitôt suivant la réaction (*b*).

Nous avons mesuré en outre l'évolution de l'acidité d'une solution étendue (1000^{cm^3} N/10) d'acide HCl dans laquelle on a dissous une petite quantité d'oxyde d'éthylène (N/20), ce qui réalise approximativement les conditions expérimentales atteintes en une heure dans l'étude précédente. L'expérience montre alors qu'à 0° il ne disparaît que 5 millimoles d'acide HCl en 1 heure. Comme on a vu plus haut qu'il devrait en disparaître 100 dans le même temps, on voit que la vitesse de la réaction (*b*) est, aux faibles concentrations, peu élevée à côté de celle de la réaction globale (*a*). Ces vitesses n'atteignent le même ordre de grandeur que pour des solutions plus concentrées (2N/5 en HCl; N/5 en oxyde d'éthylène), concentrations en acide HCl qui ne se trouvent réalisées dans la réaction directe de l'éthylène sur le chlore et l'eau qu'au bout de quelques heures seulement.

Il en résulte immédiatement que, pendant toute la période intermédiaire durant laquelle la vitesse de la réaction (*b*) est inférieure à celle de la transformation globale (*a*), il devrait exister en solution de l'oxyde d'éthylène libre, et, par suite, un excès correspondant d'acide HCl dû à la prédominance de la réaction (*c*).

L'expérience ne confirme pas ces conclusions; les essais effectués ont en effet montré que la quantité d'acide HCl libérée par l'absorption de chaque molécule d'éthylène n'est à aucun moment supérieure à 1^{mol}, ce qui est en accord avec le processus (A) de réactions, mais en opposition avec le mécanisme (B). L'oxyde d'éthylène, tout au moins sous sa forme ordinaire non activée, ne semble donc pas être un intermédiaire de la transformation (*a*).

L'étude du mécanisme précédent nous a conduit également à observer une anomalie curieuse qu'il convient de signaler. Si l'on compare entre elles les vitesses de réaction des homologues de l'éthylène avec le chlore et l'eau, on constate que ces vitesses sont du même ordre de grandeur que pour l'éthylène lui-même avec le propène $CH^3 - CH = CH^2$, le butène-1, $CH^3 - CH^2 - CH = CH^2$ et l'isobutylène $(CH^3)^2C = CH^2$. Avec le

butène-2, $CH^3 - CH = CH - CH^3$, par contre, la vitesse de formation de la chlorhydrine est au moins vingt fois plus faible.

Pour interpréter ce résultat il nous a semblé que l'on était en droit de supposer que la réaction du carbure éthylénique avec l'acide ClOH n'avait pas lieu entre molécules simples mais entre molécules ionisées.

On voit en effet que les carbures dont la vitesse d'absorption est notable et du même ordre de grandeur, possèdent tous un même groupement commun $> C = CH^2$, tandis que le seul carbure qui ne le présente pas (butène-2) est aussi celui dont la vitesse de réaction est de beaucoup la plus faible.

Il est donc probable que la réactivité comparable des carbures porteurs du groupement $> C = CH^2$ provient du fait que celui-ci subit une même ionisation préalable au contact du milieu polaire où il se trouve, ionisation que Lowry ([1]) représente pour l'éthylène par le schéma $^{+}CH^2 - CH^2{}^{-}$. On conçoit très bien, d'autre part, que, pour un groupement $-CH = CH-$, tel qu'il existe chez le butène-2, l'ionisation puisse être beaucoup moins prononcée, en raison de la présence de substituants méthylés sur les deux atomes de carbone de la liaison éthylénique, ce qui rendrait compte de la différence que l'on observe dans les vitesses de réaction.

GÉOCHIMIE. — *Sur la teneur en deutérium des hydrocarbures légers de pétroles d'origines diverses.* Note de M. **Alfred Maillard** ([2]), présentée par M. Georges Urbain.

On sait que des eaux de provenances diverses peuvent être plus ou moins riches en deutérium ([3]); en particulier, pour ce qui concerne lés eaux de source des terrains pétrolifères, Titani et Okabé ([4]) ont montré que celles-ci peuvent être de composition différente de celle de l'eau ordinaire; cependant ces auteurs attribuent cette différence à la nature du sol.

Un travail sur la teneur en deutérium de l'eau de combustion du pétrole lui-même a été publié par Filippova ([5]), qui a réalisé la combustion dans une bombe calorimétrique et fait une analyse interférométrique de l'eau formée. Les résultats obtenus sont peut nets et incertains.

([1]) *Bull. Soc. Chim.*, 39, 1926, p. 19.

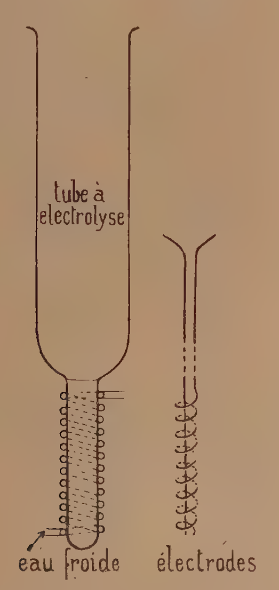
([2]) Avec la collaboration expérimentale de M. G. Varga.

([3]) Ballard et White, *Phys. Rev.*, 43, 1933, p. 941.

([4]) *Bull. Soc. Chim. Japan*, 10, 1935, p. 259.

([5]) *Centrabl.*, 1936, (I), p. 493,

Nous avons entrepris le dosage du deutérium dans des pétroles d'origines différentes, sûres, en les brûlant en quantités assez grandes pour que le dosage de l'eau lourde dans l'eau concentrée par électrolyse soit suffisamment précis. Pour obtenir ces fortes quantités d'eau nous avons, après différents essais, écarté les combustions en tube et avec brûleurs à mèche, beaucoup trop lentes (il eut fallu 100 jours pour obtenir 25^l d'eau),



pour nous arrêter à un procédé beaucoup plus rapide : la combustion dans un moteur à explosions, avec condensation de l'eau des gaz d'échappement au moyen d'un serpentin énergiquement refroidi.

L'eau ainsi obtenue est filtrée, distillée dans un ballon ordinaire, puis redistillée sur du permanganate de potassium, dans un ballon en verre de silice spécialement construit à cette effet, opération courante dans la préparation de l'eau de conductivité.

La concentration par électrolyse est effectuée à partir de 20^l d'eau d'abord en courant alternatif jusqu'à une réduction au 1/400e du volume de départ, puis en courant continu, sous 15 volts, avec une concentration initiale de soude de 5 pour 100, dans un appareil construit à cet effet (voir figure). Le volume final de l'eau concentrée et redistillée est de 5^{cm^3}; c'est sur cette eau que nous avons fait les déterminations de l'indice de réfraction et de la température de congélation.

Pour avoir un terme de comparaison nous avons fait subir un traitement identique à 20l d'eau de conductivité obtenue à partir de l'eau de conduite.

Voici les résultats relatifs à deux essences, l'une d'origine alsacienne, l'autre provenant du Pérou.

Origine de l'eau.	P. F.	n^D_{20}.	D^2O pour 100 calculé à partir du P. F.	de l'indice n^D_{20}.
Essence de Pechelbronn	2°,03	1,3306	52,8	50,9
Essence du Pérou	1,53	1,3312	40,2	38,1
Eau de conduite	1,01	1,3318	26,3	25,4

Les nombres traduisant la teneur en eau lourde obtenus à partir de la température de fusion nous semblent plus sûrs par suite de la précision plus grande de la détermination à partir du point de fusion (erreur de l'ordre de 0,5 pour 100 alors que celle par l'indice de réfraction est de l'ordre de 4 pour 100).

En admettant pour l'eau ordinaire une teneur en D^2O de 1/4000e, on voit que notre procédé d'électrolyse rapide conduit à un rendement de 25 pour 100. Si on admet de plus le même rendement pour toutes les opérations, on trouve pour les eaux provenant des essences des teneurs en D^2O de 1/1920e pour l'eau de l'essence de Pechelbronn et de 1/2500e pour l'eau provenant de l'essence du Pérou. La richesse de ces eaux en deutérium est donc voisine du double de celle de l'eau ordinaire. [Ce n'est pas le cas de l'eau de combustion de la houille (1).]

Le calcul de la teneur en deutérium de l'essence, en tenant compte de la densité et de la composition, conduit aux valeurs suivantes : 0,94 pour 1000 pour l'essence de Pechelbronn et 0,72 pour 1000 pour celle du Pérou.

On voit donc que la teneur en deutérium des hydrocarbures naturels varie avec leur origine. Des essais ultérieurs montreront jusqu'à quel point la connaissance de cette teneur pourra devenir un élément de caractérisation de l'origine d'une huile minérale. Il est montré dès à présent que l'eau de combustion de certains pétroles peut constituer un produit de départ utile pour la fabrication de l'eau lourde.

---

(1) Simek et Stadler, *Mitt. Kohlenforsch. Inst. Prag.*, 2, 1935, p. 317.

GÉOLOGIE. — *Sur l'origine syntectonique des conglomérats et brèches calcaires du Nord-Ouest du Tonkin.* Note [1] de M. **Jacques Fromaget**, présentée par M. Charles Jacob.

Il s'agit en l'espèce des conglomérats calcaires, signalés par G. Zeil et surtout par L. Dussault [2], qui s'intercalent sporadiquement, mais parfois sur de grandes étendues, dans le Terrain Rouge norien; on les connaît depuis le plateau de Na Lou Thang à la frontière du Yunnan jusque non loin du littoral du Golfe du Tonkin, où ils accompagnent de près ou d'un peu plus loin la nappe de la Rivière Noire sur toute sa longueur.

Lorsqu'on essaie de suivre ces formations calcaires du Sud au Nord et aussi d'Est en Ouest, on observe ce qui suit en différents points :

a. A Pa Ma sur la Rivière Noire, des poudingues calcaires viennent s'intercaler dans le Terrain Rouge sur une faible épaisseur à un niveau un peu inférieur au calcaire à *Montlivautia norica* du Norien inférieur et un peu supérieur aux poudingues gréseux de la base de cette formation rouge. En ce point les galets, bien que partiellement cassés et remplis de calcite, sont assez bien roulés. J'ai observé notamment des poudingues semblables, mais avec une épaisseur considérable, beaucoup plus au Sud, dans la province de Sonla, sous le plateau du Moc, au-dessus desquels L. Dussault signale en un point des calcaires bréchoïdes. Dans les deux cas, à Pa Ma comme au Moc, l'ensemble : Terrain Rouge, poudingues et brèches supporte d'épaisses masses calcaires anthracolithiques à Fusulines qui, bien que charriées, ont très peu souffert au cours de leur translation.

b. Entre Phong Tho et la crête de la Chaîne du P'Ou Sam Cap, on observe un peu au-dessus de la cote 1000 sur un soubassement de grès blancs, avec lits de galets de quartz et intercalations schisteuses rouges, une épaisseur importante de poudingues calcaires à ciment rouge, dont les galets sont assez bien roulés, supportant et emballant des masses énormes de calcaires plissés avec eux.

c. Plus à l'Ouest, le long de la dépression du Nam Ma entre Pac Ha et Ban Na Tham, les poudingues calcaires qui se voient en plusieurs points sont manifestement inférieurs à la masse du Terrain Rouge avec poudingues gréseux du P'Ou Sam Cap et se trouvent là encore en relation avec des brèches de calcaires à *Favosites* qui contiennent aussi des fragments d'andésite et proviennent de toute évidence de la destruction des massifs de calcaires dévoniens charriés qui se trouvent à une très faible distance à l'Ouest.

d. Plus au Nord-Ouest, sur la rive droite du Nam Ma, le talus formant la plus grande partie du bord est et sud-est du plateau de Ma Lou Thang est constitué par le

(1) Séance du 19 novembre 1936.

(2) *Bull. Serv. Géol. Indochine*, 10, fasc. 2, 1921.

Terrain Rouge et par ses conglomérats calcaires qui supportent les calcaires charriés de la nappe de la Rivière Noire.

Une surface polie de ces conglomérats montre qu'ils sont formés d'éléments peu roulés, puis brisés, dont les différents fragments se sont déplacés postérieurement à leur dépôt dans un même sens qui, hypothétiquement, est celui de la marche de la nappe. Dans cette roche, qui présente en somme une véritable structure cataclastique, les vides produits par les mouvements différentiels des éléments de ce conglomérat ou de leurs fragments sont remplis par de la calcite de néoformation.

e. Dans la partie nord du même plateau, le talus bordant le Nam Na montre :

1° au-dessus de la cote 450, des lames de calcaires noirs bourrés de calcite et pincés dans des schistes triasiques;

2° un peu plus haut les mêmes calcaires sont mélangés de conglomérats et de brèches calcaires et viennent former le rebord nord du plateau.

Sur le plateau même les calcaires parfois construits, gris ou jaunâtres, marneux, ferrugineux, bréchoïdes et siliceux, passent progressivement à des brèches à ciment rouge et aux conglomérats calcaires rouges vus précédemment sur le rebord est du même plateau sous la nappe de la Rivière Noire.

Bien que de plus nombreuses observations eussent été utiles pour serrer d'un peu plus près le problème de l'origine de ces conglomérats et de ces brèches calcaires, je pense qu'on peut déduire déjà de ce qui précède que *le poudingue calcaire du Terrain Rouge du type Pa Ma, Moc, etc. n'est autre que l'ultime résultat de la destruction des parties frontales de la nappe en plus grande partie calcaire de la Rivière Noire et de leur translation sur une surface accidentée entravant leur mouvement.* Cette transformation se serait faite progressivement à des profondeurs variables, en milieu subcontinental cependant, depuis la brèche à éléments énormes emballés dans de l'argile rouge jusqu'au poudingue à galets relativement petits et réguliers qui, par le fait même de sa composition, aurait constitué en fin de compte, avec le Terrain Rouge, une véritable surface de glissement ou de roulement sur laquelle se serait déplacée, sans trop de dommages et sur ses propres débris, la nappe de la Rivière Noire, permettant même l'avancée du lambeau de Lan Nhi Thang jusque dans la partie la plus déprimée du Géosynclinal de la Rivière Noire. Par contre, le principal de cette nappe se serait accumulé dans un fossé plus ou moins large et plus ou moins profond situé sur sa marge arrière. Il est également possible que les conglomérats et brèches calcaires du Terrain Rouge ne se soient formés qu'après la mise en place du lambeau de Lan Nhi Thang et avant celle de la nappe de la Rivière Noire.

TOXICOLOGIE. — *Sur l'antagonisme de quelques cations dans les cultures des Saprolégniées.* Note [1] de M. et Mme **Fernand Moreau**, présentée par M. Pierre-Augustin Dangeard.

Nous avons signalé [2] les actions toxiques qu'exercent sur une Saprolégniée, *Achlya colorata* Pringsh., les chlorures de potassium, de sodium, de calcium et de magnésium. Dans les mêmes conditions expérimentales, nous avons recherché si la toxicité de ces chlorures se trouve modifiée lorsqu'on les mélange deux à deux. Nous exprimons les résultats de nos expériences par des graphiques établis selon les procédés exposés par Osterhout [3] dans des recherches consacrées comme celles-ci aux phénomènes d'antitoxicité.

Deux solutions salines contenant chacune un chlorure des métaux précédents sont choisies telles que, séparément, elles exercent sensiblement la même action toxique sur les cultures de notre *Achlya* (nous adoptons comme critérium de la toxicité l'action sur le développement du mycélium, mesurée par le diamètre de la culture au bout de quelques jours). On les mélange en proportions variées en ajoutant à n^{cm^3} de l'une $(100-n)^{cm^3}$ de l'autre; on fait agir sur le Champignon les solutions mixtes ainsi préparées et l'on mesure après quelques jours le diamètre des cultures obtenues. On traduit les résultats par des courbes telles que les deux suivantes, relatives, la première à un mélange de KCl et de $CaCl^2$, la seconde à un mélange de KCl et de $MgCl^2$.

De telles courbes sont propres à renseigner sur l'antitoxicité des sels (et des ions) mis en présence :

1° Toutes sont des courbes entièrement situées au-dessus de la droite qui joint leurs extrémités. Les mélanges des sels mis en expérience deux à deux sont donc moins toxiques que chacun d'eux agissant isolément; la toxicité de chaque sel et, l'anion Cl étant commun à tous, la toxicité de leurs cations, est atténuée par la présence d'un autre. Il y a une action antitoxique excercée par chaque sel (ou chaque cation) à l'égard des autres, un antagonisme des sels (ou des cations) quant à leur action toxique.

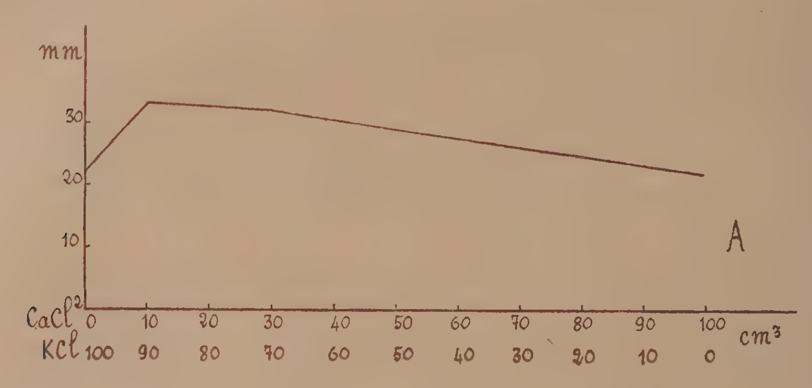
---

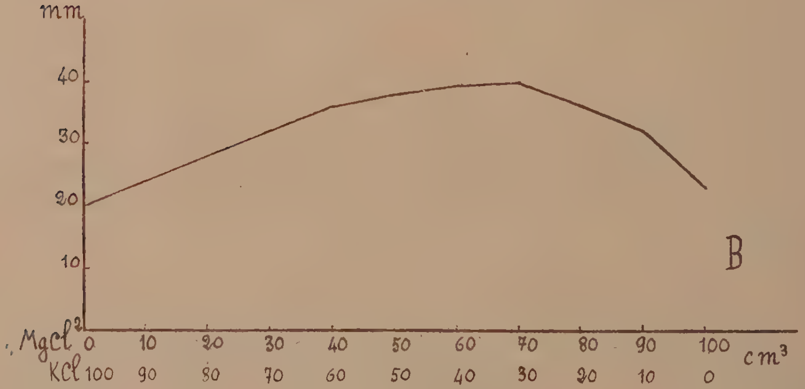
(1) Séance du 19 octobre 1936.

(2) F. Moreau (et Mme), *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 2175.

(3) W. J. V. Osterhout, *Bot. Gaz.*, 58, 1914, p. 178.

2° Ces courbes offrent toutes un sommet, atteint pour un mélange de sels plus favorable (ou moins défavorable) qu'aucun autre à la croissance du mycélium. Pour chaque couple de sels, il est une proportion de chacun d'eux pour laquelle le mycélium prend un développement plus grand que pour tout autre.





Variations de la croissance du mycélium de l'*Achlya colorata* en fonction de la composition saline du milieu nutritif.

A, mélange de K Cl 0,13 M et de Ca Cl^2 0,16 M (culture de 4 jours);
B, mélange de K Cl 0,13 M et de Mg Cl^2 0,06 M (culture de 4 jours).

Par exemple, pour le mélange $KCl + CaCl^2$, le maximum de développement est obtenu avec un mélange de 90 parties d'une solution de KCl 0,13 M et de 18 parties d'une solution de $CaCl^2$ 0,16 M; pour le mélange $KCl + MgCl^2$ les proportions les plus favorables sont 30 parties d'une solution de KCl 0,13 M et 70 parties d'une solution de $MgCl^2$ 0,06 M.

3° Souvent les courbes sont très dissymétriques; il suffit d'une faible

quantité de l'un des cations confrontés pour diminuer grandement la toxicité de l'autre; il faut une quantité bien plus grande de ce dernier pour rendre moins toxique le premier. Le calcium vis-à-vis du potasium, du sodium, du magnésium, le potassium vis-à-vis du sodium, se montrent d'une antitoxicité élevée.

4° Au contraire, des courbes de moindre dissymétrie, comme celles que fournissent les mélanges des chlorures de sodium et de potassium avec le chlorure de magnésium, témoignent d'une antitoxicité réciproque plus semblable des cations intéressés.

5° Les ions K et Ca présentent à l'égard des autres un antagonisme particulièrement marqué.

Ces faits sont importants pour la connaissance de l'écologie des Saprolégniées; les eaux naturelles où elles vivent sont des solutions salines contenant plusieurs sels; des actions antitoxiques s'exercent entre les sels et entre les ions en présence. En particulier l'ion Ca, si répandu dans la nature, doit intervenir fréquemment pour atténuer la toxicité des autres ions. Son action antitoxique dans le cas des Saprolégniées est d'autant plus remarquable que, dans les expériences de Mlle T. Robert [1] portant sur *Aspergillus niger*, les sels de calcium avaient paru entièrement dépourvus de pouvoir antitoxique vis-à-vis des constituants du liquide de Raulin.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE — *L'élaboration de la matière carbonée par les végétaux en milieu aquatique.* Note de Mlle **Marie-Thérèse Gertrude**, présentée par M. Marin Molliard.

Dans une étude relative à l'action qu'exerce le milieu extérieur sur le métabolisme végétal, R. Combes [2] a montré la nécessité d'un examen d'ensemble de cette action si l'on veut parvenir à expliquer le mécanisme du pouvoir morphogène du milieu ambiant. Avec plusieurs de ses élèves il a entrepris d'établir comment le fonctionnement métabolique réagit à l'intensité de l'éclairement; j'ai pour ma part étudié comment il réagit à l'action du milieu aquatique.

L'explication qui a été le plus généralement adoptée pour rendre compte

---

(1) *Recherches sur le rôle physiologique du calcium chez les végétaux* (*Th. Sc.*, Paris, 1915).

(2) *Comptes rendus*, **203**, 1936, p. 680.

de l'action morphogène du milieu aquatique est celle qu'ont défendue Arcangeli, Brand, Gœbel, Riede, Woltereck. Elle suppose que ce milieu agit sur les formes végétales en provoquant une déficience de la nutrition carbonée. Mes premières recherches ont donc porté sur les réactions possibles de la nutrition carbonée à l'influence du milieu aquatique.

J'ai expérimenté sur la lignée de *Veronica Anagallis* sélectionnée par R. Combes depuis plusieurs années et utilisée par lui dans ses recherches actuelles [1]. J'ai entrepris des cultures comparées de cette espèce, d'une

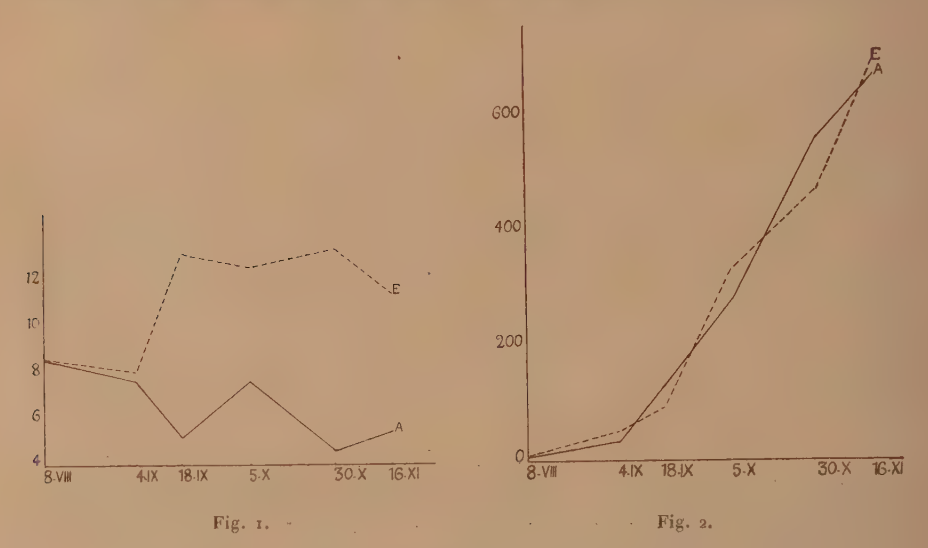


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes de variation de l'intensité de photosynthèse chez une matière végétale construite dans l'eau (E) et chez une matière végétale construite dans l'air (A).

Fig. 2. — Courbes rendant compte de l'activité d'élaboration de la matière organique dans l'eau (E) et dans l'air (A).

part dans l'eau, en immersion complète, d'autre part sur un sol, l'appareil aérien se développant à l'air libre. J'ai examiné en premier lieu la puissance de photosynthèse de la matière végétale de *Veronica Anagallis* lorsqu'elle se construit sous l'eau et lorsqu'elle se construit dans l'air. A dates rapprochées au cours du développement des fragments de rameaux feuillés ont été récoltés dans les deux lots de plantes; ils ont été portés dans des conditions de milieu identiques, en atmosphère formée d'air enrichi de gaz car-

---

(1) *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 680.

bonique dans la proportion de 8 pour 100, et l'intensité de photosynthèse a été mesurée. Les courbes de la figure 1 représentent les variations de l'intensité de photosynthèse des deux matières végétales au cours du développement, cette intensité étant exprimée en centimètres cubes de gaz carbonique fixé par heure et par gramme de substance sèche.

Il convenait d'autre part de se rendre compte de l'intensité d'élaboration de la matière carbonée chez les deux sortes d'individus dans le milieu même où ils se construisent et fonctionnent. La détermination de la quantité de substance organique contenue dans une plante de chaque lot aux divers stades de la végétation devait fournir des données suffisantes pour permettre cette comparaison. Les courbes de la figure 2 indiquent, pour les plantes de chaque milieu, les variations de la quantité (exprimée en milligrammes) de substance organique contenue dans un individu aux divers stades du développement.

L'examen des deux groupes de courbes conduit aux constatations suivantes :

La matière végétale de *Veronica Anagallis* qui se construit dans l'eau présente pendant toute la durée de la végétation une puissance de photosynthèse supérieure à celle de la matière végétale qui se construit dans l'air.

Le *Veronica Anagallis* fonctionnant sous l'eau élabore autant de matière carbonée que la même plante fonctionnant dans l'air.

L'espèce sur laquelle ont porté mes expériences se montre très polymorphe; R. Combes a fait connaître les principales différences de forme externe et de structure interne qui existent entre les individus immergés et les individus de plein air. Les résultats qui viennent d'être exposés ne permettent pas d'expliquer ces différences morphologiques par une déficience de la nutrition carbonée chez les plantes immergées; ils ne s'accordent pas avec l'hypothèse rappelée plus haut. C'est donc autre chose que l'intensité de la nutrition carbonée qui est influencée par le milieu àquatique, et qui oriente la morphogénèse dans le sens propre aux plantes d'eau; une étude détaillée de l'action qu'exerce ce milieu sur les différentes formes de l'activité métabolique s'impose si l'on veut essayer de comprendre le mécanisme de son action morphogène.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur le verbenaloside*. Note de M. **Jean Cheymol**, présentée par M. Alexandre Desgrez.

En 1908 L. Bourdier [1] a extrait de *Verbena officinalis* L. un hétéroside cristallisé : le verbenaloside. Il a indiqué les constantes physiques de ce corps, a insisté sur son pouvoir réducteur, les combinaisons qu'il donne avec la phénylhydrazine et l'hydroxylamine; il a pensé qu'il contenait une fonction aldéhydique libre, mais n'a pu poursuivre l'étude de sa constitution.

Voici quelques éléments nouveaux sur ce sujet :

1. *Le verbenaloside est une lactone.* — La solution aqueuse du verbenaloside est neutre au tournesol, mais, si l'on ajoute à cette solution une quantité d'alcali insuffisante pour former le sel de l'acide verbenalosidique, on voit la réaction, d'abord alcaline, devenir progressivement neutre.

A une solution de 2^g de verbenaloside pour 50^{cm^3} d'eau on ajoute 14^{cm^3} d'eau de baryte ($10^{cm^3} = 0^g,2873$ BaO) et l'on complète à 100^{cm^3} avec de l'eau distillée. La solution jaunit immédiatement. Sur 5^{cm^3} du liquide additionné de phtaléine, on dose en retour par SO^4H^2 N/10 la quantité de baryte non combinée au verbenaloside.

Immédiatement (cm^3 de SO^4H^2 N/10 nécessaires)	2,6
5 minutes après	2,2
15 »	1,5
30 »	1,19
1 heure après	0,85
3 »	0,40
6 »	0,21
9 »	0,14
24 »	0,13
48 »	0,13

En même temps, la saveur très amère du verbenaloside disparaît. Le verbenaloside se comporte comme une lactone, s'hydratant progressivement sous l'action d'un alcali pour donner un acide. Les corps obtenus sont les sels de l'*acide verbenalosidique* $C^{17}H^{26}O^{11}$.

---

(1) *Journ. Pharm. et Chim.*, 6e série, 27, 1908, p. 49 et 101.

Verbenalosidate de baryum $[(C^{17}H^{25}O^{11})^2Ba$. — La quantité de baryum fixé dans l'expérience ci-dessus, pour 1^g de verbenaloside, est de $0^g,172$ pour fournir $1^g,220$ de sel de baryum (chiffre calculé : $0^g,171$).

Verbenalosidate de sodium ($C^{17}H^{25}O^{11}Na$). — La fixation de l'alcali se fait comme dans l'expérience précédente, 1^g de verbenaloside donne $1^g,103$ de sel de sodium fixant $64^{mg},40$ de sodium (chiffre calculé : $59^{mg},20$).

Les solutions aqueuses de ces sels se dessèchent dans le vide sulfurique sans cristalliser. Ces solutions ne sont plus amères, alors que la solution du verbenaloside l'est extrêmement. Elles se colorent en jaune rouge par addition de quelques gouttes de Cl^6Fe^2 au dixième.

Acide verbenalosidique. — Corps cristallisé en fines aiguilles groupées en sphéro-cristaux, saveur acide, non amère. Sa solution aqueuse incolore est très réductrice, par addition de quelques gouttes de Cl^6Fe^2 au dixième, elle devient d'un jaune rouge. L'acide verbenalosidique est hydrolysé par les acides minéraux dilués et l'émulsine.

2. *Le verbenaloside a une fonction cétone.* — Ce corps est très réducteur : 1^g réduit la liqueur cupro-alcaline comme $0^g,906$ de glucose. Il précipite le nitrate d'argent ammoniacal avec formation de miroir à froid. Il précipite le réactif de Nessler. Il ne recolore pas le réactif de Schiff et ne donne pas de combinaison apparente avec le bisulfite de sodium. Il donne des composés avec la phénylhydrazine et l'hydroxylamine.

Il précipite à froid le réactif au sulfate mercurique. Traité par l'iode en milieu alcalin, il donne de l'iodoforme à odeur caractéristique. La réaction de Legal est rouge. Toutes ces réactions permettent de penser qu'il y a une fonction cétone non fixée directement sur le noyau.

L'*oxime* est cristallisée ; elle est insoluble dans l'eau, elle se décompose sans fondre vers $+155°$; elle réduit la liqueur cupro-alcaline à froid. Son analyse quantitative indique qu'il se fixe beaucoup plus d'une molécule d'hydroxylamine par molécule d'hétéroside.

La *phénylhydrazone* est un corps amorphe, soluble dans l'acétone.

Le verbenaloside hydrogéné à froid, en présence de nickel platiné selon la technique de MM. M. Delépine et A. Horeau [1], donne un hydroverbenaloside cristallisé de saveur amère, non réducteur, hydrolysable par les acides minéraux dilués et par l'émulsine. Les variations du point de fusion et du pouvoir rotatoire, la présence de deux formes cristallines dans les

---

(1) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1301.

fractionnements laissent supposer qu'il se forme deux alcools différents par hydrogénation de la fonction cétone.

3. *Le verbenaloside a un méthoxy.* — La méthode de Zeisel permet de caractériser un $O - CH^3$ dans la molécule (¹).

4. L'hydrolyse par l'émulsine donne du glucose *d* et une aglucone phénolique lévogyre cristallisée, le verbenalol (²) déjà décrit dans une Note récente.

L'hydrolyse par l'acide sulfurique à $2^g,50$ pour 100^{cm^3} donne également du glucose *d* et une aglucone phénolique lévogyre dont les cristaux n'ont pu être obtenus en quantité suffisante pour vérifier s'il y a identité avec le verbenalol. Cette hydrolyse acide prolongée entraîne un dégagement d'anhydride carbonique dont le volume gazeux correspond exactement à celui qui pourrait se dégager à partir d'un — COOH dans la molécule.

ZOOLOGIE. — *Le cnidome des Cladonémides* Eleutheria dichotoma *et* Cladonema radiatum, *son cycle et son interprétation.* Note de M. **Robert Weill**, présentée par M. Maurice Caullery.

Il résulte d'observations antérieures (³) que les Méduses *Cladonemidæ* (*sensu auct.*) doivent donner la clé, en quelque sorte, de l'interprétation du groupe des Anthoméduses en général, et que les indications taxonomiques données par leur cnidome ont la valeur d'un test particulièrement important. En effet, que l'on compare leurs polypes aux autres Gymnoblastes, ou leurs méduses aux autres Anthoméduses, ou que l'on étudie la correspondance de ces deux stades ontogénétiques, des problèmes surgissent qui sont insolubles à l'aide des seules considérations anatomiques ou embryologiques : 1° que leurs polypes aient des tentacules capités (*Gemmaria*, *Güntherella*, *Cladonema*, *Eleutheria*), ou filiformes (*Pteroclava*), leur anatomie n'est nullement caractéristique du groupe; des polypes apparemment identiques (*Syncoryne*, *Coryne*, *Clava*) se reproduisent par gonophores fixes, ou par des méduses essentiellement différentes des Cladonémides;

(¹) Les données numériques seront exposées dans un autre Recueil.

(²) J. Cheymol, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 543.

(³) *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 60 et *Trav. Stat. zool. Wimereux*, 10 et 11, 1934, 2 vol. in-4°, 701 pages.

2° si les Cladonémides sont caractérisées, parmi les Anthoméduses, par leurs tentacules ramifiés, l'une des deux sous-familles, celle des *Pteronemidæ*, présente des particularités anatomiques (cnidophores) qui, en fait, l'écartent de toutes les autres Hydroméduses; 3° le cycle des Cladonémides présente de nombreux cas d'*hétérogonisme* et d'*isogonisme* : des méduses sensiblement identiques (par exemple *Gemmaria* et *Pteroclava*) peuvent naître de polypes très différents, et, inversement, des méduses très différentes (par exemple *Gemmaria* et *Sarsia*) naître de polypes anatomiquement identiques.

J'ai montré (*loc. cit.*) que l'étude des nématocystes élimine ces contradictions et qu'elle permet d'entrevoir un système à la fois précis, logique et cohérent. A l'encontre des Gymnoblastes vrais, les Ptéronémides, en effet, ne possèdent jamais de desmonèmes et présentent toujours, au moins durant leur phase médusaire, des eurytèles macrobasiques, qui sont une de leurs caractéristiques essentielles. Sous l'identité anatomique parfaite des polypes, et sous la ressemblance superficielle des méduses, se révélait ainsi, grâce au cnidome, une différence fondamentale.

Il importait grandement d'étendre ces observations aux Cladonémides de la sous-famille des *Dendronemidæ*, à tentacules dépourvus de cnidophores et ramifiés, non sur le mode semi-penné, mais dichotomiquement, et qui se rangeaient sans difficulté parmi les Anthoméduses vraies; leurs polypes, par leur anatomie, se rapprochent des Syncorynides. Les documents sur leur cnidome sont réduits et fragmentaires, et portent seulement sur *Cladonema radiatum*, où Jickeli (1882) signale, chez le polype, des sténotèles et d'autres nématocystes (indéterminables), et Billard (1902), chez la méduse, des desmonèmes et des sténotèles. L'ensemble de mes observations m'avait fait supposer que ces formes se montreraient toujours dépourvues d'eurytèles macrobasiques, mais que, durant tout ou partie de leur cycle, elles posséderaient des desmonèmes.

J'ai entrepris la vérification de ces hypothèses, d'une part sur *Eleutheria dichotoma* (Concarneau), d'autre part sur *Cladonema radiatum* (Iles Bermudes). Dans les deux cas, de très nombreuses méduses avaient été récoltées, à partir desquelles fut réalisé, par fécondation naturelle ou expérimentale, l'élevage des polypes. Pour ces deux espèces le résultat fut identique : *les polypes possèdent uniquement des sténotèles, les méduses des desmonèmes et des sténotèles.*

Ces résultats confirment la place des Dendronémides parmi les Gymno-

blastes vrais, et leur séparation d'avec les Ptéronémides. Mais ils apportent en plus un fait nouveau et inattendu : pour la première fois, il se trouve des Gymnoblastes vrais, identifiés avec certitude, et qui, durant la moitié de leur cycle évolutif, sont dépourvus de desmonèmes et possèdent un monocnidome. Nul doute qu'il en puisse résulter, pratiquement, des difficultés d'identification; on voit ainsi que rien d'essentiel, même pas le cnidome, ne permettrait de distinguer le polype de *Gemmaria gemmosa* de celui d'*Eleutheria dichotoma*, tandis que l'anatomie, aussi bien que le cnidome de leurs méduses, sépare radicalement ces deux formes. Rien ne permet d'attribuer à une convergence, à une adaptation fonctionnelle, l'existence de ce même monocnidome de sténotèles dans des polypes taxonomiquement aussi éloignés. Mais l'on peut rappeler, à ce sujet, d'autres cas, tels que *Tubularia*, *Gemmaria*, *Cyanea*, *Pelagia*, *Chrysaora*, où toujours le cnidome est d'abord simple et se complète au fur et à mesure du cycle évolutif, et cette comparaison confirmerait que, chez les formes étudiées ici, la phase polypoïde représente le stade larvaire, la phase médusaire, le stade adulte. Et rien alors ne s'oppose à voir dans la similitude de ces larves de Ptéronémides et de Dendronémides, ainsi marquée par leur anatomie et par leur cnidome, l'indice d'une communauté d'origine des deux groupes : l'un, possédant des sténotèles et des eurytèles macrobasiques, et l'autre, possédant des sténotèles et des desmonèmes, dériveraient de formes polypoïdes possédant uniquement des sténotèles.

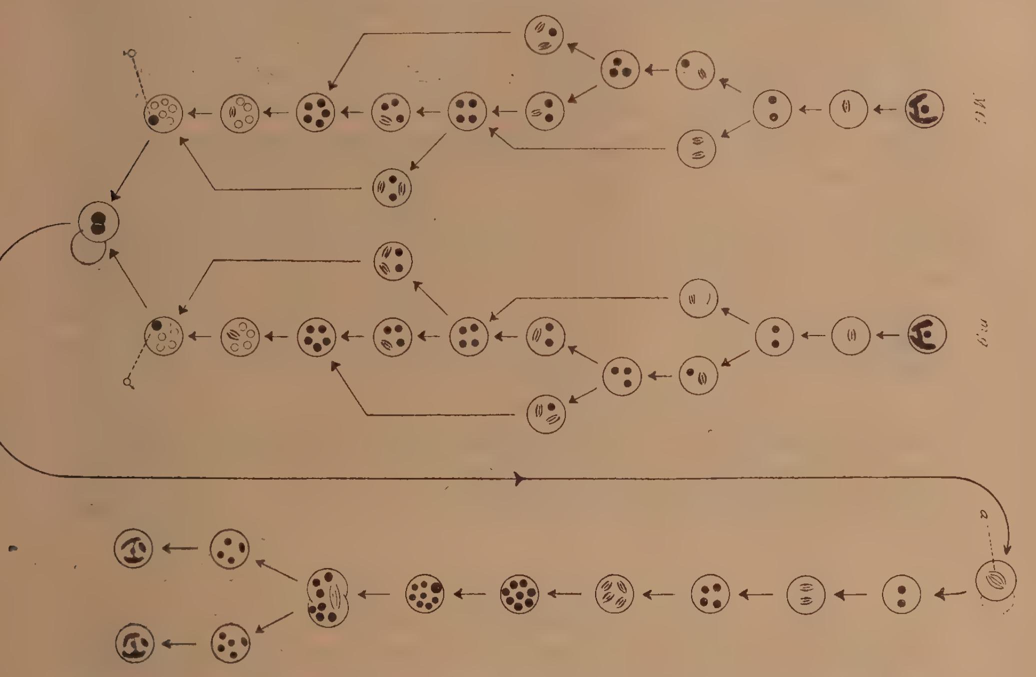
ZOOLOGIE. — *Phénomènes nucléaires de la conjugaison chez* Trichodina patellæ *Cuénot*. Note de M. **Jean Brouardel**, présentée par M. Maurice Caullery.

La conjugaison des Trichodines est connue surtout par les observations de Caullery et Mesnil (1915), qui sont les seuls à en avoir étudié les phénomènes nucléaires, sur *Trichodina patellæ*; Zick (1928) donne quelques indications fragmentaires sur sa morphologie externe chez *Urceolaria korschelti*. Nos observations, qui ont porté sur *T. patellæ*, apportent une série de données nouvelles que nous discuterons ultérieurement, nous bornant ici à résumer nos conclusions.

A Wimereux, les conjugaisons s'observent surtout à l'automne (octobre et novembre). Nous n'envisagerons ici que les phénomènes nucléaires.

Leurs aspects très variables, et la sériation qu'ils nous paraissent suggérer, sont schématisés par le tableau ci-dessous.

On sait que la conjugaison est anisogame, le plus petit des deux gamètes étant finalement absorbé par le plus grand. Les phénomènes nucléaires sont fondamentalement identiques dans les deux conjugués. La



Trichodina patellæ. — Schéma des phénomènes nucléaires de la conjugaison. Les flèches montrent les diverses possibilités du cycle évolutif. MG, macrogamète, *mg*, microgamète. Les mitoses sont indiquées par des fuseaux, les noyaux en dégénérescence par des cercles en clair, les autres par des cercles noirs. Le macronucléus n'est indiqué qu'aux stades initial et terminal.

difficulté de leur interprétation tient à plusieurs causes. En effet, on aboutit en principe, avant la copulation des pronucléi, et pour chacun des deux conjoints, à un stade à six noyaux, qui se réalise par deux mitoses successives du micronucléus initial, suivies par la mitose de deux des quatre noyaux ainsi formés. Mais : 1° la copulation des pronucléi dans le grand individu peut s'effectuer à un stade antérieur, par exemple, au stade à quatre noyaux (les deux dernières divisions, passage du stade quatre au stade six, ne sont donc pas une condition essentielle de la forma-

tion des pronucléi); 2° les divers noyaux-frères d'un stade quelconque peuvent se diviser simultanément ou successivement; 3° il n'y a pas de synchronisme nécessaire dans le comportement nucléaire des deux conjoints. Il en résulte des aspects cytologiques extrêmement variés, tenant au très grand nombre de combinaisons que permettent ces possibilités, et qui sont résumés par le tableau. Ces processus sont obscurcis, au surplus, par le comportement du macronucléus, qui, dès le début de la conjugaison, se résout en nombreux fragments, qui ne dégénéreront que beaucoup plus tard.

Le microgamète est complètement absorbé par le macrogamète, et un des noyaux du premier (pronucléus ♂) vient s'accoler à un des noyaux (pronucléus ♀) du second. Tous les autres noyaux dégénéreront progressivement. L'amphicaryon réalisé *a* donne naissance, par trois mitoses successives, à huit noyaux. L'un d'entre eux est destiné à fournir le nouveau matériel micronucléaire et se divise, cette mitose s'accompagnant de la division de l'infusoire. Des deux infusoires-fils, l'un emportera donc, en plus du nouveau micronucléus, trois noyaux, l'autre, quatre, qui, dans les deux individus-fils, reconstitueront le macronucléus.

La conjugaison des Trichodines présente donc, avec celle des Vorticellides, des analogies qu'avaient déjà relevées Caullery et Mesnil; elle en diffère cependant par plusieurs points importants.

ZOOLOGIE. — *Croissance allométrique et dimorphisme sexuel chez les Brachyoures.* Note de M. **Pierre Drach**, présentée par M. Charles Pérez.

Chez les Crustacés Décapodes, la première paire de péréiopodes, communément désignée sous le nom de pinces, présente dans sa forme et sa croissance une série de particularités depuis longtemps classiques, qui peuvent se résumer en trois points essentiels : 1° hétérochélie (dissemblance des deux pinces à la fois dans leur taille et dans leur forme); 2° dimorphisme sexuel (les pinces des ♂ sont plus grandes que celles des ♀); 3° allométrie (les pinces croissent plus rapidement que le reste du corps, suivant une loi du type $y = bx^{\alpha}$, comme Huxley le montra le premier pour la grosse pince de *Uca pugnax*).

Laissant de côté la question d'hétérochélie, j'exposerai ici quelques

données nouvelles qui précisent les relations entre le dimorphisme sexuel et la croissance allométrique chez les Crabes Brachyrhynques; ces données sont le résultat d'une étude comparée de la croissance pondérale des pinces chez les espèces : *Cancer pagurus* Linné, *Carcinus mænas* Linné, *Xantho floridus* Montagu et *Pilumnus hirtellus* Linné. Pour chaque espèce ont été construites les courbes de croissance en coordonnées logarithmiques $\log x$ et $\log y$ (y, poids des deux pinces; x, poids du reste du corps); chaque point est représentatif d'une classe de 5 à 10 individus; les classes sont déterminées d'après la largeur de la carapace. Ces courbes sont constituées par un ou plusieurs segments de droite dont la pente mesure la *constante d'équilibre* α de la loi de Huxley-Teissier $y = bx^{\alpha}$. Les points anguleux indiquent des *stades critiques* qui correspondent à des changements dans la vitesse de croissance. Le tableau suivant donne pour chaque espèce et chaque sexe les valeurs de α ainsi que les tailles de la carapace pour lesquelles α change de valeur :

Cancer pagurus......	♂	$\alpha = 1,07$ jusqu'à 100-110^{mm}; au delà, $\alpha = 1,33$
	♀	$\alpha = 1,07$ pour toutes les tailles
Carcinus mænas......	♂	$\alpha = 1,10$ jusqu'à 52-54^{mm}; au delà, $\alpha = 1,37$
	♀	$\alpha = 1,10$ jusqu'à 24-28^{mm}; au delà, $\alpha = 1,03$
Xantho floridus.....	♂	$\alpha = 1,22$ pour toutes les tailles
	♀	$\alpha = 1,22$ jusqu'à 16-18^{mm}; au delà, $\alpha = 1,06$
Pilumnus hirtellus...	♂	$\alpha = 1,20$ pour toutes les tailles
	♀	$\alpha = 1,20$ jusqu'à 8-9^{mm}; au delà, $\alpha = 1,04$

Le graphique ci-après représente le poids des pinces évalué en pour 100 du poids du reste du corps pour les différentes tailles de la carapace. Ce mode de représentation présente l'avantage de matérialiser l'ordre de grandeur des phénomènes de croisssance et de rendre les stades critiques plus manifestes que les courbes en coordonnées $\log x$, $\log y$. Ces dernières, indispensables pour la détermination de α et la vérification de la loi d'allométrie, ont l'inconvénient de ne traduire les stades critiques que par de faibles écarts angulaires.

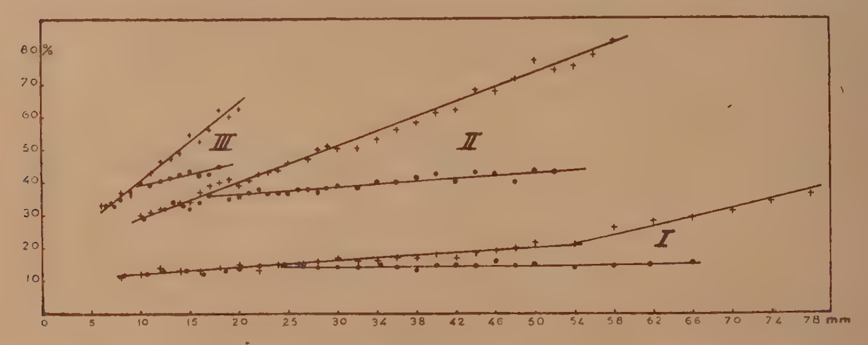
L'examen du graphique ci-après et celui du tableau des valeurs de α met en évidence les faits suivants :

Le dimorphisme sexuel des pinces n'apparaît qu'au delà d'une certaine taille, fixe pour chaque espèce : 100-110^{mm} chez *Cancer pagurus*; 24-28^{mm} chez *Carcinus mænas*; 16-18^{mm} chez *Xantho floridus*; 8-9^{mm} chez *Pilumnu*

hirtellus. Chez les trois dernières espèces ces tailles sont précisément celles où les ♀ effectuent leur mue de puberté, mue facile à situer grâce aux caractères morphologiques par lesquels Ch. Pérez l'a définie.

Le dimorphisme sexuel des pinces est donc en premier lieu le résultat d'une diminution de la valeur de α chez les ♀, diminution coïncidant avec la mue de puberté.

Chez les espèces où l'allométrie est fortement positive (*Xantho floridus*, *Pilumnus hirtellus*) la valeur de α reste constante chez les ♂ au cours de la croissance; chez celles où l'allométrie est à l'origine faiblement positive (*Cancer pagurus*, *Carcinus mænas*) la valeur de α présente une brusque augmentation pour une taille qui coïncide avec le développement des testi-



Abscisses : largeur de la carapace en millimètres. Ordonnées : poids des pinces évalué en pour 100 du poids du reste du corps.

I, *Carcinus mænas*; II, *Xantho floridus*; III, *Pilumnus histellus*.
Les points figuratifs des ♂ sont représentés par des croix, ceux des ♀ par de petits cercles pleins.

cules ($100\text{-}110^{mm}$ chez *Cancer pagurus*; $52\text{-}54^{mm}$ chez *Carcinus mænas*). Le dimorphisme sexuel des pinces est donc ici accentué secondairement par une augmentation de la constante d'équilibre chez les ♂.

Si l'on envisage ces faits comme le résultat d'une corrélation entre le développement des éléments génitaux et la croissance des pinces, on peut les résumer de la façon suivante : 1° le développement des ovaires, consécutif à la mue de puberté a une action inhibitrice sur la croissance des pinces; 2° le développement des testicules, sans action sur la croissance des pinces chez les espèces où la constante α est élevée (1,20-1,22), a une action accélératrice très forte chez les espèces où la constante α était primitive-faible (1,07-1,10).

Ces résultats valables pour le grand ensemble des Crabes Brachyrhynques ne sont pas généralisables à la totalité des Brachyoures; les Oxyrhynques, en effet, se comportent d'une façon différente et plus complexe, comme l'a montré G. Teissier chez *Maïa squinado*.

ZOOLOGIE. — *Sur la faune des cavités souterraines artificielles.* Note (1) de M. **Roger Husson**, transmise par M. Lucien Cuénot.

Diverses cavités souterraines artificielles (ardoisières des Ardennes, mines de fer de Lorraine, mines de plomb argentifère et de cuivre des Vosges) ont fait l'objet de mes explorations dans le Nord-Est de la France; il est intéressant de rechercher si ces cavités sont peuplées et quelle est la nature et l'origine de leur faune.

Certaines galeries, abandonnées depuis très longtemps (une centaine d'années pour certaines exploitations des Vosges où les premiers travaux remontent parfois au IXe siècle, comme c'est le cas pour ceux de Sainte-Marie-aux-Mines), sont tapissées de boisages qui se décomposent lentement par suite de l'humidité qui y règne et des nombreux champignons qu'ils portent. Ainsi se trouvent réalisées des conditions d'obscurité, de température à peu près constante, souvent basse, de forte humidité et de nourriture abondante; ce sont les conditions de vie classiques des grottes naturelles dont la faune a été si parfaitement étudiée ces dernières années. On sait que la population cavernicole de ces cavités est constituée par des troglophiles qui vivent encore dans le domaine épigé et par des troglobies qui, absolument caractéristiques du milieu souterrain, ont le caractère de reliques de groupes anciens, aujourd'hui disparus, dont les seuls représentants des cavernes ont pu subsister en raison de leur isolement. Il est bien connu que ces troglobies présentent les deux caractéristiques de cécité et de décoloration des téguments qu'il a paru longtemps naturel de considérer comme déterminées par les conditions de la vie obscuricole. On pense maintenant qu'il n'en est pas ainsi et que ces animaux ont vraisemblablement pénétré déjà incolores et plus ou moins aveugles dans les cavernes, leur entrée dans ce biotope ayant été déterminée par la nécessité

(1) Séance du 19 octobre 1936.

de trouver le milieu très humide et à température constante qui est le seul qu'ils puissent supporter.

L'étude de la faune des cavités souterraines artificielles a l'intérêt d'être une gigantesque expérience naturelle d'une durée qui dépasse celle des observations qu'un homme peut espérer faire. Les animaux rencontrés sont tous des troglophiles qui, amenés sans doute dans l'immense majorité des cas par les boisages, sont ainsi les mêmes que ceux qui habitent généralement sous les écorces ou dans la terre. Il n'y a comme troglobies que les *Niphargus* (*N. Virei* Chevreux, *N. puteanus* Koch, *N. fontanus* Bates). La faune assez riche, en comprenant également celle de l'association pariétale de l'entrée (ensemble des trogloxènes), renferme 164 espèces appartenant à de nombreux groupes : 15 Oligochètes, 4 Gastropodes, 4 Amphipodes, 5 Isopodes, 19 Araignées, 22 Acariens, 5 Pauropodes, 11 Diplopodes, 27 Collemboles, 9 Coléoptères, 27 Diptères, etc. Ce sont d'ailleurs presque toujours les mêmes espèces que l'on rencontre dans les différentes mines; ce qui montre que le milieu exerce une sélection, toujours dans le même sens, sur les formes introduites au hasard par les bois.

Il n'y a qu'un certain nombre d'espèces qui persistent et arrivent à fonder des colonies. Beaucoup trouvent dans les cavités artificielles des conditions meilleures que dans leur habitat primitif épigé et s'y multiplient abondamment (tels sont par exemple : *Androniscus dentiger* Verhoeff, *Porrhomma Proserpina* Simon, *Linopodes motatorius* Linné, *Pauropus Huxleyi* Lubbock, *Chordeuma silvestre* Latzel, *Polydesmus testaceus* Koch, *Polydesmus angustus* Latzel, *Proteroiulus fuscus* Am Stein, *Tomocerus minor* Lubbock, *Neosciara*, etc.).

Le point important à relever, c'est que ces troglophiles, bien qu'établis dans les cavernes artificielles depuis de nombreuses générations, parfois plus d'une centaine d'années, ne présentent aucune modification sensible par rapport à leurs alliés du domaine épigé, pas plus au point de vue de la cécité qu'à celui de la dépigmentation. Il semble donc que l'influence seule du milieu, à laquelle on attribuait jadis tant de puissance, ne saurait faire apparaître chez les troglophiles les caractéristiques des troglobies. On peut remarquer que certains, comme les Polydesmes et les Blaniules, espèces détriticoles communes à la surface, sont déjà presque aveugles et peu pigmentés. Les deux Isopodes *Androniscus dentiger* Verhoeff et *Haplophthalmus Mengii* Budde-Lund, tous deux blancs, ont un appareil optique réduit à un ocelle de chaque côté.

Ces formes, dont la physiologie exige l'obscurité, mais surtout l'humidité et une température constante, semblent préparées morphologiquement pour être des troglobies. Si leurs alliées ou les exemplaires du milieu extérieur disparaissaient, elles répondraient dès maintenant, d'une façon parfaite, à la définition des troglobies.

Quelques espèces, qui ne sont pas encore connues dans le domaine épigé, où cependant on les trouvera vraisemblablement un jour, marquent une étape de plus. Ce sont : l'Oligochète apigmenté, *Eophila obscuricola* Cernosvitov, Lombricien nouveau récolté dans une mine de fer de Lorraine; une forme nouvelle de Diplopode voisine du *Brachychæteuma Bradeæ*, jaunâtre et aveugle; le Collembole *Schäfferia Willemi* Bonet, recueilli dans les ardoisières des Ardennes et qui n'était signalé que dans les grottes de Han et Rochefort en Belgique; le Psoque dépigmenté *Nymphopsocus troglodyta* Enderlein, qui, connu seulement dans trois grottes méridionales, a été récolté dans les mines de Lorraine et des Vosges; deux Diptères Sciaridés des mines de Lorraine, l'un *Pnyxia subterranea* Schmitz, signalé seulement dans des nids de taupe du Limbourg hollandais, l'autre *Neosciara ofenkaulis* Lengersdorf, cité dans des grottes d'Allemagne et d'Autriche.

Enfin les vrais troglobies, comme les *Niphargus*, proviennent assurément des fentes du sol et des filets d'eau souterraine recoupés par les galeries de mines. A. Schellenberg (¹) admet que les *Niphargus*, aboutissants cavernicoles d'une lignée marine puis saumâtre, ont perdu les yeux et la pigmentation avant d'entrer dans les eaux souterraines; ce qui est bien d'accord avec les constatations faites sur la faune des cavités souterraines artificielles.

BIOLOGIE. — *Le mode de répartition des sexes chez* Trichoniscus (Spiloniscus) provisorius II. *Femelles deutérogènes et femelles monogènes.* Note (²) de M. **Albert Vandel**, présentée par M. Maurice Caullery.

J'ai signalé (³) la répartition aberrante des sexes observée dans la descendance de certains croisements de *Trichoniscus provisorius*. De nouvelles

(¹) *Mitteil. Zool. Mus. Berlin*, **19**, 1936, p. 406-429.

(²) Séance du 19 octobre 1936.

(³) *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 263-265.

recherches me permettent de compléter et de corriger ces premiers résultats.

1° Le fait que certains couples donnent une descendance exclusivement mâle, phénomène que j'avais désigné sous le nom d'*holarrhénie*, ne constitue qu'un cas particulier. *D'autres couples donnent une descendance exclusivement femelle.*

2° *La répartition des sexes dans la descendance d'un couple ne dépend pas du mâle.* Contrairement à ce que j'avais soutenu dans ma première Note, les mâles, quelle que soit leur provenance, n'exercent aucune influence sur la nature de la descendance. La répartition différente des sexes observée dans divers croisements et signalée dans ma première Note tenait à la nature des femelles employées et non à celle des mâles. L'interprétation proposée, fondée sur l'idée de différences factorielles entre les souches employées dans les croisements, doit donc être rejetée.

3° *La répartition des sexes dans la descendance d'un couple est, par contre, essentiellement fonction de la femelle employée.* Certaines femelles donnent une descendance renfermant les deux sexes, en proportion normale. D'autres femelles engendrent une descendance exclusivement mâle (ou en grande majorité mâle); d'autres une descendance exclusivement femelle (ou en grande majorité femelle). Et ceci quelle que soit la provenance des mâles avec lesquels elles ont été accouplées. La qualité de la descendance est fonction de la nature propre de la femelle, propriété transmise suivant le mode de l'hérédité maternelle.

Nous donnerons aux femelles productrices des deux sexes le nom de *deutérogènes*, et aux femelles ne donnant qu'un seul sexe, celui de *monogènes*. Nous désignerons, en nous servant des expressions proposées par Correns, en 1924, les femelles productrices de mâles sous le nom d'*arrhénogènes*, et les femelles productrices de femelles sous celui de *thélygènes*. Mais la distinction de ces deux derniers types de femelles n'est pas absolue, car je possède des cas, rares il est vrai, mais indubitables, où la même femelle a donné successivement des portées entièrement mâles et des portées entièrement femelles, exemple :

2 ♂ + 2 ♀ — 7 ♂ — 4 ♀ — 13 ♀ — 6 ♂ + 1 ♀.

Les femelles monogènes sont fréquentes dans une région assez limitée, située à l'est de Foix (L'Herm, Pradières, les Monges) et à peu près tout mon matériel d'expériences provient de ces localités. J'ai cependant récolté

une femelle monogène près de Toulouse et une autre à Ax-les-Thermes, mais elles semblent fort rares dans ces contrées. Sur un total de 127 femelles mises en élevage, 87 se sont montrées deutérogènes, 23 arrhénogènes et 17 thélygènes.

Nature du mécanisme qui règle la répartition des sexes. — Le mécanisme qui règle la répartition des sexes chez les femelles monogènes reste encore énigmatique. Mais un certain nombre d'interprétations peuvent être dès maintenant écartées.

Il ne peut s'agir, ainsi que je l'ai déjà indiqué dans ma première Note, de mortalité différentielle, car les portées des femelles monogènes sont aussi abondantes que celles des femelles deutérogènes.

Les portées unisexuées ne sont pas la conséquence d'anomalies dans la spermatogenèse, analogues à celles mises en évidence chez *Sciara* (Metz), les Poux (Doncaster et Cannon) ou les Mallophages (Perrot). La spermatogenèse des mâles exclusifs produits par les femelles arrhénogènes est absolument normale.

Les portées unisexuées ne peuvent pas non plus représenter un cas d'intersexualité extrême, avec inversion complète de l'un des sexes. Ceci non seulement parce qu'aucun intersexué n'a été observé dans les cultures (qui portent maintenant sur plusieurs milliers d'individus), mais encore parce que la descendance des mâles exclusifs produits par les femelles arrhénogènes est entièrement normale et renferme les deux sexes à égalité.

Deux interprétations restent possibles, entre lesquelles il est difficile de décider, en raison de l'ignorance où nous sommes de la constitution sexuelle des *Trichoniscus*. Si le mâle est hétérogamétique, le phénomène de monogénie peut être considéré comme le résultat d'une fécondation sélective. Si la femelle est hétérogamétique, on peut penser à une disjonction des gènes sexuels, se produisant toujours dans le même sens, au moment de la réduction chromatique [comme dans le cas, signalé par Seiler (1920), des œufs en surmaturation, ou soumis à des températures extrêmes, du Psychide *Talæporia tubulosa*].

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Reproduction expérimentale de la conjonctivite lymphogranulomateuse (maladie de Nicolas et Favre) chez le Chimpanzé.* Note de M. **Constantin Levaditi**, Mlle **Rachel Schoen** et M. **Louis Reinié**, présentée par M. Félix Mesnil.

L'infection lymphogranulomateuse (maladie de Nicolas et Favre) se localise-t-elle au niveau de l'œil? Les observations de Hellerström (¹), Koppel (²), Libreich et Gottlieb (³), semblaient le prouver (conjonctivite phlycténulaire, épisclérite). Levaditi, Bollack, Basch et Desvigne (⁴) ont rapporté un cas de conjonctivite, accompagné d'adénite, avec présence du virus lymphogranulomateux dans les ganglions appartenant aux groupes prétragiens et sous-angulomaxillaires. Expérimentalement d'Aunoy, Haam et Lichtenstein (⁵) d'une part, Haam et Hartwelle (⁶) d'autre part, ont signalé, chez la souris contaminée par voie intra-cérébrale, une conjonctivite inflammatoire et dégénérative, sans démontrer la présence du virus dans les lésions conjonctivales.

Il nous a été donné de réaliser une conjonctivite folliculaire en inoculant au Chimpanzé (*Troglodytes niger*) le virus de la maladie de Nicolas et Favre. Voici les résultats de nos expériences :

Chimpanzé *Miss...* est inoculé le 8 juin 1936, à l'*œil gauche* par voie intra-conjonctivale, à l'*œil droit* par scarification de la conjonctive (virus cérébral du *Cynocephalus babuin* nº 24). Le 4ᵉ jour, œdème palpébral à gauche et granulations rouge vif. Biopsie le 17ᵉ jour. Le 15 juillet (incubation de 37 jours), fort œdème de la paupière supérieure *droite* et prolifération d'aspect papillomateux de la muqueuse; suppuration (*fig.* 1 *a*). Excision de la conjonctive (coupes et inoculation au *Cynocephalus babuin* nº 42).

Examen histologique de la conjonctive du Chimpanzé : première biopsie à gauche. — Vacuolisation de l'épithélium conjonctival, infiltration mono-

---

(¹) *Ann. malad. vénér.*, 24, 1929, p. 1077.
(²) *Klin. Woch.*, 6, 1927, p. 2469.
(³) *Bull. Soc. méd. Hop. Bucarest*, 14, 1932, p. 554.
(⁴) *Bull. Soc. Dermat. et Syphil.*, 6, 1936, p. 1238.
(⁵) *Amer. J. of Pathol.*, 11, 1935, p. 737.
(⁶) *Journ. Trop. Med.*, 39, 1936, p. 190.

cytaire du derme, développement de granulomes sous-épithéliaux. — *Deuxième biopsie à droite :* épaississement de l'épithélium, avec hypertrophie des cellules épithéliales, vacuolisation du cytoplasma et infiltration par des polynucléaires. Volumineux granulomes sous-muqueux, avec néo-



formation vasculaire et accumulation de lymphocytes, de polynucléaires et de nombreux monocytes basophiles (*fig.* 1 *b*).

Inoculations. — Cynocéphale n° 42 (sacrifié le 14ᵉ jour) : lésions discrètes, mais nettes, de lymphogranulomatose névraxique. Souris n°s 365 à 368, inoculées, par voie transcranienne, avec le cerveau de ce cynocéphale : altérations typiques chez deux d'entre elles.

Conclusions. — *L'inoculation conjonctivale du virus de la maladie de*

Nicolas et Favre, détermine, chez le Chimpanzé, une conjonctivite folliculaire et suppurative, avec présence de ce virus dans la conjonctive, dont les modifications histologiques rappellent celles de la lymphogranulomatose inguinale. La possibilité de la contamination de l'homme par voie conjonctivale devient probable, à la lumière des faits cliniques et expérimentaux.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Transmission expérimentale à l'homme de la maladie des porchers.* Note de MM. **Paul Durand**, **Paul Giroud**, **Édouard Larrivé** et **André Mestrallet**, présentée par M. Félix Mesnil.

La constante bégninité de la maladie des porchers nous a autorisés à l'utiliser pour la pyrétothérapie de certains troubles mentaux, d'autant plus qu'on a récemment préconisé dans ce but la provocation de méningites aseptiques. L'appréciation d'une pareille thérapeutique ne peut se faire à brève échéance; aussi n'envisagerons nous ici que les résultats obtenus au point de vue de la médecine expérimentale.

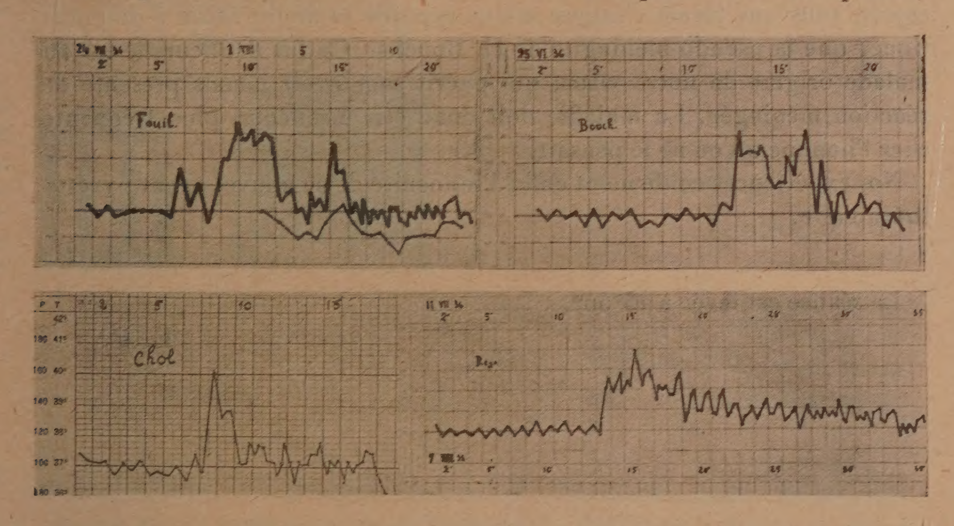
Nous avons pu prélever du sang chez un porcher au quatrième jour de sa maladie. Environ 5 heures plus tard, 25$^{cm^3}$ de ce sang défibriné ont été injectés dans les muscles d'un sujet B. Après une incubation de 12 jours, commença une maladie fébrile à partir de laquelle de nouveaux passages furent effectués par injection de sang sous la peau ou dans les muscles de l'homme. Ces passages sont actuellement au nombre de quatorze et ont porté sur 24 sujets dont 20 ont terminé leur maladie et permettent les observations suivantes :

L'incubation varie de 6 à 12 jours et la durée de la maladie de 3 à 21 jours.

Dans les cas brefs ou de moyenne durée, les courbes thermiques qui atteignent ou dépassent 40° dans leur partie la plus élevée, sont d'allure très variable : tantôt en pyramide à base plus ou moins large, tantôt en plateau régulier ou échancré en son milieu par une rémission qui peut devenir un véritable intervalle apyrétique. Souvent, alors que l'on croyait la maladie terminée depuis plusieurs jours, survient un bref ressaut de quelques heures à 38° ou au-dessus. Les formes prolongées, après un plateau assez élevé de 7 à 8 jours, s'acheminent à l'apyrexie par gradins successifs.

Les tracés ci-dessous montrent combien les formes expérimentales peuvent différer des formes naturelles décrites par le professeur Penso et par Urech.

Le début s'est toujours fait par une phase fébrile sans réaction méningée, avec langue saburrale et troubles abdominaux fréquents. La constipation,



parfois opiniâtre, est de règle au cours de l'incubation; elle peut persister dans les premiers jours de la maladie. Elle est le plus souvent suivie de diarrhée plus ou moins fétide. Le ventre est habituellement ballonné, le foie souvent et la rate éventuellement augmentée de volume.

La réaction méningée est très inconstante. Elle va de 12 à 1400 éléments par bande de la cellule de Nageotte. Souvent, malgré une raideur très nette de la colonne vertébrale, le liquide céphalo-rachidien n'a présenté qu'une réaction nulle ou insignifiante.

L'identité de notre virus avec celui de la maladie des porchers est établie par la symptomatologie objective de nos sujets, dont les manifestations subjectives ne peuvent évidemment entrer en ligne de compte.

C'est ainsi que la conjonctivite a été observée dans la moitié des cas, l'éruption maculo-papuleuse rosée et à envahissement progressif un peu moins souvent; la sudation exagérée a été fréquente. La tendance hémorragique a provoqué chez quatre malades des émissions notables de sang par l'anus, deux fois au cours de la période d'incubation, une fois au cours de la maladie, deux fois au début de la convalescence. Un autre sujet a eu des

crachats teintés de sang. La toux sans grosse localisation pulmonaire n'a pas été rare. Enfin l'albuminurie est fréquente.

Bien qu'il faille se garder de considérer les maladies expérimentales comme les images fidèles des maladies naturelles, il est probable que, parmi les porchers atteints, un certain nombre doit l'être, comme le furent nos sujets, sous une forme clinique moins typique et moins facile à diagnostiquer que la pseudo-méningite de H. Bouchet. Ce fut d'ailleurs le cas du malade origine de notre virus, qui guérit sans avoir jamais présenté de réaction méningée. La maladie doit donc être beaucoup plus fréquente chez l'homme qu'on ne le pensait.

Nos expériences confirment enfin l'innocuité de ce nouvel agent pyrétothérapique.

La séance est levée à 15h50m.

E. P.